## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

11-110815

(43) Date of publication of application: 23.04.1999

(51)Int.CI.

**G11B** 7/24 **G11B** 7/24 **B41M** CO9B 55/00 CO9B 67/22 C09B 69/00 G11B 7/00

(21)Application number: 09-283096

(71)Applicant: RICOH CO LTD

(22)Date of filing: 30.09.1997

(72)Inventor: SATO TSUTOMU

SASA NOBORU TOMURA TATSUYA **UENO YASUNOBU AZUMA YASUHIRO** 

### (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING AND REPRODUCING METHOD USING THIS **OPTICAL RECORDING MEDIUM**

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-density optical disk dealing with a blue semiconductor laser and a recording medium which may be reproduced by a high-density optical disk system of the next generation as well by forming a recording layer by using dyestuffs having a specific structure as an essential component and mixing the same with org. dyestuffs.

SOLUTION: The recording layer of the optical recording medium is the layer contg. at least one kind selected from the org. dyestuff compds. expressed by formulas I, II, III as essential components. In the formulas, R1, R2 denote hydrogen atoms, 1-6C alkyl groups, (substd.) arom. hydrocarbon groups, etc.; R3, R4, R5, R7, R8, R9, R10, R11, R12 denote at least one kind selected from hydrogen atoms, halogen atoms, nitro groups, hydroxy groups, carboxyl groups, (substd.) 1-12C alkyl groups, (substd.) alkoxy groups, amino groups and (substd.) alkyl amino groups which may be the same or different.

$$Z_{4} \longrightarrow \begin{bmatrix} R_{4} & R_{4} & R_{5} & R_{4} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ R_{1} & R_{2} & R_{3} & R_{4} \end{bmatrix}$$

$$R_1 \xrightarrow{R_2} R = C < \frac{R_1}{R_1}$$

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

#### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

### **CLAIMS**

### [Claim(s)]

[Claim 1] The optical recording medium characterized by being the layer which comes to contain at least one sort of compounds chosen from the group which a recording layer becomes from the following structure expression (I), (II), and (III) the compound shown in the optical recording medium which comes to prepare a recording layer on a substrate at least through a direct or under-coating layer.

[Formula 1]

R1 and R2 among [front type (I) A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–6, The aromatic hydrocarbon radical which may have the substituent, and R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11 and R12 A hydrogen atom, a halogen atom, a nitro group, a hydroxy group, a carboxyl group, The alkoxy group which may have the alkyl group of the carbon numbers 1–12 which may have the substituent, and the substituent, at least one sort of things chosen from the group which consists of an alkylamino radical which may have an amino group and a substituent are expressed, and even if they are the same respectively, they may differ. ]
[Formula 2]

$$R_{s} \xrightarrow{R_{4}} R_{3}$$

$$R_{s} \xrightarrow{R_{7}} N \xrightarrow{N} R_{s}$$

$$R_{s} \xrightarrow{R_{1}} R_{1}$$

$$R_{s} \xrightarrow{R_{1}} R_{1}$$

$$R_{s} \xrightarrow{R_{1}} R_{1}$$

$$R_{s} \xrightarrow{R_{1}} R_{1}$$

The aromatic hydrocarbon radical which may have the alkenyl radical or substituent in which R1 may have the alkyl group or substituent of a hydrogen atom and carbon numbers 1–6 into [front type (II) (III), The aromatic hydrocarbon radical or heterocycle residue in which R2 may have the alkylene group and the substituent, R3, R4, R5, R6, and R7 A hydrogen atom, a halogen atom, a nitro group, A hydroxy group, a carboxyl group, the alkyl group of the carbon numbers 1–12 which may have the substituent, At least one sort of things chosen from the group which consists of an aromatic hydrocarbon radical which may have the alkylamino radical and substituent which may have the alkoxy group which may have the substituent, an amino group, and a substituent are expressed, and even if they are the same respectively, they may differ. R8 expresses the aromatic hydrocarbon radical which may have the hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–6, or the substituent. ]

[Claim 2] The optical recording medium according to claim 1 which is what consists of a mixolimnion of at least one sort of compounds chosen from the group which a recording layer becomes from a front type (I), (II), and (III) the compound shown, and the coloring matter which has the maximum absorption wavelength in 500-650nm.

[Claim 3] The optical recording medium according to claim 2 which are at least one sort of coloring matter chosen from the group to which the coloring matter which has the maximum absorption wavelength is set to 500-650nm from the cyanine dye, porphyrazine coloring matter, and azo metal chelate compound of TORIMECHIN.
[Claim 4] The optical recording medium according to claim 1, 2, or 3 with which a recording layer consists of a mixolimnion with the metal complex which has absorbing power in a long wavelength region, and does not have absorbing power in a record playback wavelength region rather than this record ingredient and this record ingredient.

[Claim 5] The optical recording medium according to claim 1, 2, or 3 with which a recording layer consists of a mixolimnion with the aminium coloring matter, potato NIUMU coloring matter, or G MONIUMU coloring matter which has absorbing power in a long wavelength region, and does not have absorbing power in a record playback wavelength region rather than this record ingredient and this record ingredient.

[Claim 6] The playback approach of the record characterized by reproducing record of an optical recording medium according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 on the playback wavelength of 400-550nm.

[Claim 7] The record playback approach characterized by reproducing an optical recording medium according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 with the record wavelength of 630–685nm on the playback wavelength of record, 630–685nm, and 400–550nm.

[Translation done.]

### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### DETAILED DESCRIPTION

# [Detailed Description of the Invention] [0001]

[Industrial Application] Recordable CD (CD-R) corresponding to compact disk (CD) specification is commercialized as an optical recording medium which has a reflecting layer on a substrate. A laser beam with a wavelength of 770-830nm is irradiated at a recording layer, and record playback of the information is carried out by detecting a lifting and the reflected light for physics or a chemical change to a recording layer. Development of the semiconductor laser of short wavelength progressed more, the red semiconductor laser which is the wavelength of 630-685nm was put in practical use recently, it is possible to make a beam diameter smaller by short wavelength-ization of the laser for record playback, and the optical recording medium (DVD-R) of high density began to be put more in practical use. This invention relates to the high density optical recording medium corresponding to the blue laser which uses for high density further the wavelength of 400-550nm in which record playback is possible.

[0002]

[Description of the Prior Art] 1. Thing JP,57-82093,A Using Conventional Technical (1) Cyanine Dye of Postscript Mold Disk (WORM) for Data as Record Ingredient JP,58-56892,A JP,58-112790,A JP,58-114989,A JP,59-85791,A JP,60-83236,A JP,60-89842,A JP,61-25886,A (2) phthalocyanine dye is used as a record ingredient, used thing JP,61-150243,A JP,61-177287,A JP,61-154888,A The conventional technical (1) cyanine dye / metallic reflective layer of a JP,61-24609,A JP,62-39286,A JP,63-37791,A JP,63-398882,,A recordable compact disk (CD-R) Thing JP,1-159842,A used as a record ingredient JP,2-42652,A JP,2-13656,A JP,2-168446,A (2) phthalocyanine dye is used as a record ingredient. Used thing JP,1-176585,A JP,3-215466,A JP,4-113886,A JP,4-226390,A JP,5-1272,A JP,5-171052,A JP,5-116456,A Thing JP,4-46186,A using JP,5-69860,A JP,5-139044,A (3) azo metal chelate coloring matter as a record ingredient JP,4-141489,A JP,4-361088,A The conventional technique and the cyanine dye / metallic reflective layer of a JP,5-2795803.,A mass recordable compact disk (DVD-R) are used as a record ingredient. Used thing PIONEER R&D vol.6 Development of No.2:DVD-Recordable, Thing JP,8-169182,A using the coloring matter/metallic reflective layer of basic development 4. and others of a DVD-R coloring matter disk as a record ingredient JP.8–209012,A JP.8–283263,A JP.9–58130,A [0003] 5. Many removable disks have appeared as data storage media of a current personal computer, as the past FDD comes out so and there was also in these, CD-ROM establishes one status completely and a CD-ROM drive is being preinstalled in almost all personal computers. And the compatibility over these CD-ROM system media is even one of the requirements for differentiation as removable media. For example, in order to enable it to reproduce the so-called CD-R which is the postscript mold media of CD system by CD-ROM, it enables it to record by having 60 - 70% or more of reflection factor in the state of un-recording, and reducing a reflection factor by record. With this compatibility, the information recorded on CD-R can be read with a CD-ROM drive. That need has been increasing in recent years also as the media for data storage as the object for data distributions from the fall of a drive price, or the height of compatibility, the object for software production, or general removable media with that same whose CD-Rs in which this postscript is possible were also the pro youths for authoring etc. conventionally.

[0004] 6. At least one CD which has the capacity of 640MB from the former can accumulate the digital image for 74 minutes (video CD). Although the technique of compression and coding of the image of MPEG1 is used for this video CD, it is the one half of a television picture usual in the screen resolution of an image where playback time amount is short. Since the specification of CD is born as digital are recording media for music, it is not suitable for digital image are recording from capacity and a data transfer rate. Then, DVD appeared and it makes playback possible for one movie in the same size as CD by about the same quality as television. DVD of this next generation attracts expectation as key technology of multimedia, even if it is in these DVD media, as previous CD comes out so and there was, postscript mold media (DVD-R) and rewriting whose user can write in information only once are possible (DVD-RAM) — etc. — development is desired and current utilization is being carried out. The flow to the further large-capacity-izing of a write once optical disk is indispensable. Although the flow to short-wavelength-izing of semiconductor laser is sudden and the record material development which can respond to current [ whose 400–550nm utilization is in prospect ], and it is also pressing need, with the record ingredient conventionally put in practical use by media, it cannot respond in optical property top wavelength, but new ingredient development is needed.

[0005] 7. However, in the mass postscript type light disc system (DVD-R) by which current development is carried out, the oscillation wavelength of the laser used is in 630-685nm, and the record object is set up so that it can record and reproduce on the above-mentioned wavelength. From now on, in connection with increase of amount of

information, the flow to large-capacity-izing of a record medium will be indispensable. Therefore, it is also expected easily that it happens inevitably that the laser wavelength used for record and playback short-wavelength-izes. however, the solubility over an organic solvent is high, it excels in lightfastness and preservation stability, and the record ingredient which can be recorded and reproduced is now in the optical pickup using laser 550nm or less—the present condition is not developed.

[0006] 8. The oscillation wavelength of the laser used is 630–685nm, and the current DVD disc system is constituted so that record and playback can be performed. Large-capacity-izing, record, and short-wavelength-izing of playback wavelength are indispensable like [ this system ] the above. Playback is possible even if it has coated aluminum on the irregularity of the substrate itself, and, as for current DVD-ROM, future and laser wavelength is short-wavelength-ized, since the wavelength dependency of the reflection factor of aluminum is small. However, since [ by which a high reflection factor is obtained from the optical constant and a thickness configuration at 630nm - 685nm using the coloring matter which as for DVD-R, has the maximum absorption wavelength at 500nm - 650nm at a recording layer ] it has set up like, in a wavelength region 550nm or less, the information which a reflection factor has, and cannot respond to short wavelength-ization of laser wavelength, but is recorded and reproduced by the current DVD-R system causes the unreproducible situation in a future system. [ very low ] [0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The solubility of this invention over an organic solvent applicable to the high density light disc system using the blue semiconductor laser which has oscillation wavelength in short wavelength compared with the above-mentioned DVD system is high. It can record and reproduce by the record ingredient excellent in lightfastness and preservation stability for optical recording media, and the present DVD system. And only playback is aimed at offering the record playback approach using the record ingredient and this record ingredient of a possible DVD-R record medium also in a next-generation high density light disc system. [0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. by considering as the recording layer which uses as a principal component the coloring matter which has specific structure as a result of examining wholeheartedly said The means for solving a technical problem That it can apply to the high density light disc system using semiconductor laser with an oscillation wavelength of 550nm or less a header and by mixing with the organic coloring matter used as a record ingredient for DVD-R further the compound of this invention and current, and using Record playback was completed by the present DVD system, and the refreshable thing was found out also with the above-mentioned high density light disc system corresponding to blue laser, and it resulted in this invention.

[0009] At least one sort of compounds chosen from the group which consists of the following structure expression (I), (II), and (III) a compound shown as an organic-coloring-matter compound used for the recording layer of the optical recording medium of this invention are mentioned.

[Formula 3]

R1 and R2 among [front type (I) A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–6, The aromatic hydrocarbon radical which may have the substituent, and R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11 and R12 A hydrogen atom, a halogen atom, a nitro group, a hydroxy group, a carboxyl group, The alkoxy group which may have the alkyl group of the carbon numbers 1–12 which may have the substituent, and the substituent, at least one sort of things chosen from the group which consists of an alkylamino radical which may have an amino group and a substituent are expressed, and even if they are the same respectively, they may differ. ]
[Formula 4]

$$R_{5} \xrightarrow{R_{4}} R_{3}$$

$$R_{5} \xrightarrow{R_{5}} R_{7}$$

$$R_{5} \xrightarrow{R_{7}} R_{7}$$

$$R_{7} \xrightarrow{R_{1}} R_{2}$$

$$R_{1} \xrightarrow{R_{2}} R_{2}$$

$$R_{2} \xrightarrow{R_{3}} R_{3}$$

The aromatic hydrocarbon radical which may have the alkenyl radical or substituent in which R1 may have the alkyl group or substituent of a hydrogen atom and carbon numbers 1–6 into [front type (II) (III), The aromatic hydrocarbon radical or heterocycle residue in which R2 may have the alkylene group and the substituent, R3, R4, R5, R6, and R7 A hydrogen atom, a halogen atom, a nitro group, A hydroxy group, a carboxyl group, the alkyl group of the carbon numbers 1–12 which may have the substituent, At least one sort of things chosen from the group which consists of an aromatic hydrocarbon radical which may have the alkylamino radical and substituent which may have the alkoxy group which may have the substituent, an amino group, and a substituent are expressed, and even if they are the same respectively, they may differ. R8 expresses the aromatic hydrocarbon radical which may have the hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–6, or the substituent.]

[0010] It is good also as the structure (it is good also as the so-called Ayr sandwich structure which stuck two things of <u>drawing</u> 1, and good also as adhesion lamination structure) of a write once optical disk shown in <u>drawing</u> 1 as a configuration of the optical recording medium of this invention, the high reflection factor structure (it is good also as CD-R structure, and good also as adhesion lamination structure) shown in <u>drawing</u> 2, or structure (DVD-R structure) of preparing a recording layer between two substrates shown in <u>drawing</u> 3.

[0011] Hereafter, the configuration and its configuration member of the optical recording medium of this invention are explained to a detail.

A recording layer recording layer produces a certain optical change by the exposure of a laser beam, and records information by that change, and it needs to contain at least one sort of compounds chosen from the group which consists of said structure expression (I), (II), and (III) the compound shown of this invention in this recording layer, and it may be used for it in two or more sorts of combination in formation of a recording layer. Furthermore, for the purpose of improvement, such as an optical property, record sensibility, and a signal property, with other organic coloring matter and a metal, and metallic compounds, it may mix or laminate and the above—mentioned coloring matter of this invention may be used. As an example of organic coloring matter, poly methine coloring matter, a naphthalocyanine system, a phthalocyanine system, a squarylium system, a crocodile NIUMU system, a pyrylium system, a naphthoquinone system, an anthraquinone system (indanthrene system), a xanthene system, a triphenylmethane color system, an azulene system, a tetrahydro choline system, a phenanthrene system, a TORIFENO thiazin system color, a metal complex compound, etc. are mentioned. As an example of a metal and metallic compounds, In, Te, Bi, Se, Sb, germanium, Sn, aluminum, Be, TeO2, SnO, As, Cd, etc. are mentioned, and each can be used with the gestalt of distributed mixing or a laminating.

[0012] By mixing especially the coloring matter of said this invention, and the coloring matter which has the absorption maximum wavelength in 500nm - 650nm, blue laser can constitute a refreshable DVD-R medium from the present DVD system that it can record and reproduce. As coloring matter which has the absorption maximum wavelength in said 500nm - 650nm, usable coloring matter can be used for DVD-R as it is.

[0013] Moreover, what mixed the metal complex which has absorbing power in a long wavelength region, and does not have absorbing power in the record ingredient containing the coloring matter of said this invention or the coloring matter of said this invention, and the coloring matter that has the maximum absorption wavelength in 500-650nm rather than this record ingredient in a record playback wavelength region, aminium coloring matter, potato NIUMU coloring matter, or G MONIUMU coloring matter is desirable.

[0014] Into the above-mentioned color, distributed mixing of a various ingredient or various silane coupling agents, such as polymeric materials, for example, ionomer resin, polyamide resin, vinyl system resin, naturally-ocurring polymers, silicone, and liquid rubber, etc. may be carried out, and a stabilizer (for example, transition metal complex), a dispersant, a flame retarder, lubricant, an antistatic agent, a surfactant, a plasticizer, etc. can be used together for the purpose of property amelioration.

[0015] As the formation approach of a recording layer, the usual means, such as vacuum evaporationo, sputtering, CVD, or solvent spreading, can perform. When using the applying method, the above-mentioned color etc. can be dissolved in an organic solvent, and it can carry out with the coating method of common use, such as a spray, roller

coating, DIPINGU, and spin coating. Generally as an organic solvent used, a methanol, ethanol, isopropanol, Which alcohols, an acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, Amides, such as which ketones, N.N-dimethylformamide, and N,N-dimethylacetamide Sulfoxides, such as dimethyl sulfoxide, a tetrahydrofuran, Ether, such as dioxane, diethylether, and ethylene glycol monomethyl ether, Ester, such as methyl acetate and ethyl acetate, chloroform, a methylene chloride, Aliphatic series halogenated hydrocarbon, such as a dichloroethane, a carbon tetrachloride, and trichloroethane Hydrocarbons, such as cellosolves, such as aromatic series, such as benzene, a xylene, monochlorobenzene, and a dichlorobenzene, methoxy ethanol, and ethoxy ethanol, a hexane, a pentane, a cyclohexane, and a methylcyclohexane, are mentioned. 100A – 10 micrometers 200A – 2000A is preferably suitable for the thickness of a recording layer.

[0016] Following compound No.1-46 are shown as said general formula (I) used for below by this invention, (II), and (III) a corresponding concrete compound. However, the compound used by this invention is not limited to these. [0017]

[Formula 5]

[0018] [Table 1]

			_	_	_	_
化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R₃	R <sub>4</sub>	R₅	R <sub>6</sub>
1	Н	н	н	н	н	н
2	н	Н	н	н	Н	C 1
3	Н	н	Н	Вг	н	Вr
4	н	н	н	н	NMe <sub>2</sub>	Н
5	• н	н	н	н	ОМе	Н
6	н	Н	Н	Н	Н	Н
7	Н	Н	н	NO <sub>2</sub>	Н	н

[0019] [Table 2]

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R₅	R <sub>6</sub>
8	Мe	Ме	Н	Н	н	Н
9	Ме	ме	Н	Н	NMe <sub>2</sub>	Н
1 0	Ме	Ме	н	н	Н	C 1
1 1	Bu	Bu	Н	Н	Н	Н
1 2	Bu	Bu	Н	Н	н	C 1
1 3	Н	Bu	Н	Н	н	Н
14	Н	Bu	Н	н	ОМе	Н

[0020] [Table 3]

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R,	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Rs	R <sub>6</sub>
1 5	Мe	Bu	Н	н	н	Н
1 6	Рh	Рh	Н	Н	Н	Н
17,	, Ph	Ρh	Н	н	NMe <sub>2</sub>	Н
1 8	Рh	Ph.	Н	н	Н	C 1
1 9	Ph	Ρh	Н	Н	ОМе	Н
2 0	н	Ρh	Н	Н	Н	Н

[0021] [Table 4]

						<b>,</b>
化合物 No.	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R,	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>1</sub> ;
1	н	н	H	Н	Н	Н
2	Н	н	Н	Н	C 1	Н
3	н	н	Вг	н	Вг	Н
4	Н	Н	Н	NM e <sub>2</sub>	н	Н
5	н	н	Н	ОМе	н	Н
6	Н	н	Н	NBu <sub>2</sub>	н	Н
7	н	н	NO <sub>2</sub>	Н	н	Н

[0022] [Table 5]

化合物 No.	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>
8	Н	н	н	н	н	Н
9	Н	н	Н	NMe:	Н	Н
10	Н	Н	Н	н	C 1	Н
1 1	Н	H	Н	н	Н	Н
1 2	Н	Н	н	н	C 1	Н
1 3	н	Н	Н	н	Н	Н
1 4	н	Н	н	ОМе	Н	Н

[0023] [Table 6]

化合物 No.	R,	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>
1 5	н	н	Н	н	Н	н
1 6	Н	Н	Н	Н	Н	Н
1.7	Н	н	Н	NMe;	н	Н
1 8	Н	Н	Н	Н	C 1	Н
1 9	н	н	Н	ОМе	н	Н
2 0	Н	н	Н	Н	Н	Н

[0024]
[Formula 6]
$$R_4 R_3$$

$$R_5 R_7$$

$$R_6 R_7$$
(II)

[0025] [Table 7]

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R₄
2 1	н	4-NO <sub>2</sub> -Ph	н	Н
2 2	н	2-SH-A	Н	Н
2 3	Н	2-SH-A	н	Н
2 4	Н	2-OH-A	Н	Н
2 5	н	X=S, Y=SH B	Н	Н
26	Н	X=O, Y=SH B	Н	. <b>H</b>
2 7	Н	X=O 1-NO <sub>2</sub> , 2-Me C	н	Н

[0026] [Table 8]

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Rs	R₄
2 8	н	X=S, 2-E t C	н	Н
2 9		D	Н	Н
3 0	Ме	2-SH-A	н	Н
3 1	Мe	X=S, Y=SH B	Н	Н
3 2	Bu	2-SH-A	Н	н
3 3	Вu	X=O 1-NO <sub>2</sub> , 2-Me C	н	Н
3 4	Н	E	н	Н
3 5	н		н	Н
3 6	Н	_	Ме	Н

[0027] [Table 9]

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>s</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>4</sub>
3 7	н	<u> </u>	OE t	н
3 8	Вu	_	Ме	Н
3 9	Bu	-	Ме	н
40	Ρħ	_	H·	C 1
4 1	Ρh	<del>-</del>	Н	Н
4 2	Рh	_	E t	Н
4 3	Рh	_	Ме	н
4 4	Ρh		ОМе	Н
4 5	Ρh	_	Н	Н
4 6	Ρh	_	Ме	н

[0028] [Table 10]

化合物 No.	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>s</sub>
2 1	н	н	Н	_
2 2	Ме	H <sub>.</sub>	Н	_
2 3	ОМе	Н	Н	_
2 4	NO <sub>2</sub>	Н	Н	_
2 5	Н	н	Н	_
2 6	Н	H	Н	_
2 7	NM e <sub>2</sub>	Н	Н	_

[0029] [Table 11]

<del>~</del>	<del></del>			
化合物 No.	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>1</sub>	$R_{8}$
2 8	NBu <sub>2</sub>	н	Н	_
2 9	он	Н	Н	-
3 0	NO <sub>2</sub>	Н	Н	-
3 1	ОМе	н	Н	_
3 2	OMe	Н	Н	_
3 3	NB u <sub>2</sub>	Н	Н	_
3 4	NMe <sub>2</sub>	н	Н	_
3 5	Н	н	Н	Рh
3 6	NE t <sub>2</sub>	н	Н	Рh

[0030] [Table 12]

化合物 No.	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
37.	NE t <sub>2</sub>	н	Н	3-C1-Ph
3 8	NE t <sub>2</sub>	Н	Н	Ρh
3 9	NE t <sub>2</sub>	Н	Н	3-C1-Ph
4 0	NM e <sub>2</sub>	н	Н	Мe
4 1	NBu <sub>2</sub>	Н	Н	Ме
4 2	NE t <sub>2</sub>	Н	Εt	Bu
4 3	NE t;	Н	Н	Ph
4 4	NMe <sub>2</sub>	Н	Н	P h
4 5	NE t2	Н	Н	NHPh
4 6	NBu <sub>2</sub>	Н	Н	NHPh

The compound of a formula (A), (B), (C), (D), and (E) is expressed with bottom type (A) - (E) among a front table. [Formula 7]

(A)

(B)

(C)

(E)

wavelength in said 500nm - 650nm. \*\* cyanine \*\*\*\* shown by the bottom formula (1) — [Formula 8]

(Inside of a formula, X: Acid anion.)

In addition, condensation of the ring may be carried out to other rings, and it may be permuted by alkyl, the halogen, the alkoxy group, and the acyl group.

[0031] The following is mentioned as a desirable example of the coloring matter which has the absorption maximum

[0032] \*\* porphyrazine \*\*\*\* shown by the bottom type (2) or (3) -- [Formula 9]

(The inside of a formula, M1:nickel, Pd, Cu, Zn, Co, Mn, Fe, TiO, VO.)

R1-R8: The alkyl group or aryl group of the straight chain of the carbon numbers 3-12 which may have the substituent, or branching

[0033]

[Formula 10]
$$R_3$$

$$R_4$$

$$N$$

$$N$$

$$N$$

$$R_1$$

$$R_5$$

$$N$$

$$N$$

$$N$$

$$N$$

$$N$$

$$R_8$$

$$R_8$$

$$R_8$$

$$R_8$$

(The inside of a formula, M2:Si, germanium, In, Sn.)

R1-R10: -OSiRaRbRc, -OCORa, or -OPORaRb.

Ra, Rb, Rc: The alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-10 which may have the substituent [0034] \*\* It is one sort of the azo metal chelate compound of the azo system compound and metal which are shown by the bottom type of azo metal chelate compound (4), and (5), or two sorts or more, and nickel, Pt, Pd, Co, Cu, Zn, etc. are mentioned as a metaled desirable example.

$$A = C - N = N - C$$

$$(C - N = N - C)$$

$$(C)$$

$$Y$$

$$X$$

(A expresses among a formula the residue which becomes together with the carbon atom and nitrogen atom which it has combined, and forms heterocycle, and B expresses the residue which becomes together with two carbon atoms which it has combined, and forms a ring or heterocycle.) X and Y express the radical which has active hydrogen. [0035] coloring matter =10 to which the mixing ratio of the coloring matter of this invention and the coloring matter which has the absorption maximum wavelength in 500nm - 650nm has the absorption maximum wavelength in the coloring matter of this invention / 500nm - 650nm / 100 - 90/100 -- it is 40 / 100 - 20/100 preferably, and 300A --3 micrometers are 400A - 2000A preferably as thickness of a recording layer.

[0036] At least one sort of things chosen from the group which consists of a compound shown, for example by a bottom type (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), and (L) as said metal complex are mentioned.

(Among a formula, the alkyl group which may have the hydrogen atom and the substituent, an aryl group, or R1 and R2 join together, and R1 and R2 express a heterocycle radical.) [Formula 13]

$$\begin{array}{c|c}
R_1 \\
R_2 \\
R_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_1 \\
R_2 \\
R_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_2 \\
R_3 \\
R_4
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_2 \\
R_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_3 \\
R_4
\end{array}$$

(R1, R2, R3, and R4 express among a formula the alkyl group which may have the substituent indirectly combined through a divalent hydrogen atom, halogen atom, direct, or connection radical, an aryl group, a cycloalkyl radical, or the heterocycle radical that combined mutually and was formed.)

(X expresses S or CR one R2 among a formula.) Said R1 and R2 express CN, COR3, COOR4, CONR five R6, SO two R7, or an atomic group required to join together mutually and form five membered-rings or six membered-rings. R3-R7 express the alkyl group or aryl group which may have the substituent. [0037]

[Formula 15]
$$R_1$$

$$R_2$$

$$R_3$$

$$R_4$$

$$R_5$$

$$R_5$$

$$R_4$$

$$R_5$$

(R1, R2, R3, and R4 express among a formula the alkyl group which may have the substituent indirectly combined through a divalent hydrogen atom, halogen atom, direct, or connection radical, an aryl group, a cycloalkyl radical, or the heterocycle radical combined mutually.) R5 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may have the substituent, the aryl group which may have the substituent, an acyl group, a carboxyl group, or a sulfonyl group. [Formula 16]

(R1, R2, R3, and R4 express among a formula the alkyl group which may have the substituent indirectly combined through a divalent hydrogen atom, halogen atom, direct, or connection radical, an aryl group, a cycloalkyl radical, or the heterocycle residue combined mutually.) R5 or R6 express a hydrogen atom, the alkyl group which may have the substituent, the aryl group which may have the substituent, an acyl group, a carbonyl group, or a sulfonyl group. [Formula 17]

$$R_1$$
 $R_2$ 
 $R_3$ 
 $R_4$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 
 $R_4$ 
 $R_4$ 
 $R_4$ 
 $R_5$ 
 $R_4$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 
 $R_4$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 

(The alkyl group in which R1 and R2 may have the hydrogen atom and the substituent or an aryl group, and R3, R4, R5 and R6 express among a formula the alkyl group or aryl group which may have the hydrogen atom, the halogen atom, and the substituent.)

[Formula 18]

[0038]

(As for O, or S, R1, R2 and R3, X expresses directly the alkyl group, aryl group, or cycloalkyl radical which may have the substituent combined through an oxy-radical, a thio radical, or the amino group among a formula.)
[Formula 19]

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & & & \\
R_2 & & & \\
& & & \\
R_3 & & \\
& & & \\
R_4 & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_1 \\
& \\
R_2 \\
& \\
R_3 \\
& \\
R_4 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_1 \\
& \\
R_2 \\
& \\
R_3 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_1 \\
& \\
R_2 \\
& \\
R_3 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_2 \\
& \\
R_3 \\
& \\
R_4 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_2 \\
& \\
R_3 \\
& \\
R_4 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_2 \\
& \\
R_3 \\
& \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_2 \\
& \\
R_3 \\
& \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_2 \\
& \\
R_3 \\
& \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_2 \\
& \\
R_3 \\
& \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_2 \\
& \\
\end{array}$$

(The alkyl group in which X may have the substituent directly combined through an oxy-radical, a thio radical, or the amino group as for O, or S, R1, R2 and R3, an aryl group or a cycloalkyl radical, and R4 express among a formula the alkyl group or aryl group which may have the substituent.)

[Formula 20]
$$R_{1} \longrightarrow O \longrightarrow M \longrightarrow R_{2}$$

$$R_{2} \longrightarrow O \longrightarrow R_{2}$$

$$(I)$$

(R1 and R2 express among a formula the alkyl group which may have the hydrogen atom and the substituent, an aryl group, or the heterocycle radical which R1 and R2 combined mutually.)
[0039]

[Formula 21]
$$R_1$$

$$R_2$$

$$R_3$$

$$R_4$$

$$O$$

$$M$$

$$O$$

$$R_4$$

$$R_4$$

$$O$$

$$R_4$$

$$O$$

$$R_4$$

$$O$$

$$R_4$$

(R1, R2, R3, and R4 express among a formula the alkyl group which may have the substituent indirectly combined through a divalent hydrogen atom, halogen atom, direct, or connection radical, an aryl group, a cycloalkyl radical, or the heterocycle radical combined mutually.)

[Formula 22]
$$R_{1}$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

$$R_{4}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

$$R_{4}$$

$$R_{5}$$

R1, R2, R3, and R4 express among [type the alkyl group which may have the substituent indirectly combined through a divalent hydrogen atom, halogen atom, direct, or connection radical, an aryl group, a cycloalkyl radical, or the heterocycle radical combined mutually. R5 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may have the substituent, the aryl group which may have the substituent, an acyl group, a carboxyl group, or a sulfonyl group. ] [Formula 23]

$$R_1$$
 $N$ 
 $O$ 
 $\Theta$ 
 $O$ 
 $N$ 
 $R_2$ 
 $R_3$ 
 $R_4$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 
 $R_4$ 
 $R_4$ 
 $R_4$ 
 $R_5$ 
 $R_4$ 
 $R_5$ 

(The alkyl group in which R1 may have the substituent or an aryl group, and R2, R3, R4 and R5 express among a formula the alkyl group or aryl group which may have the hydrogen atom, the halogen atom, and the substituent.) In said each type, M could express transition metals, such as nickel, Pd, Pt, Cu, and Co, could have a charge, and could form the cation and the salt, and other ligands of M may combine it up and down further.

[0040] The example of said metal complex is shown in the following table. Front Naka and Ph express a phenyl group.

[Table 13]

金属錯体 No.	該当構造	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
1	(A)	Ρh	Ρh	_	_
2	(A)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	_	_
3	(B)	C 1	Н	C 1	C 1
4	(B)	Н	осн,	Н	Н
5	(C)	_	-	-	_
6	(C)	_	_	_	_
7	(D)	Н	осн,	Н	н
8	(D)	Н	Н	Н	Н
9	(D)	н	CH <sub>3</sub>	Н	н
1 0	(Ė)	Н	Н	Н	Н
1 1	(E)	н	осн,	Н	н

[0041] [Table 14]

金属錯体 No.	該当構造	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
1 2	(F)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	Н	Н
1 3	(F)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	Н	Н
1 4	(G)	Н	Н	Н	_
1 5	(G)	Н	H	Н	<del>-</del>
1 6	(G)	Н	Ph	Н	_
1 7	(H)	н	Н	Н	Н
18	(H)	н	н	Н	Н
1 9	(1)	Ρh	Ρh	_	_
2 0	(1)	Н	н	Н	н
2 1	(1)	н	осн,	Н	Н
. 2 2	(K)	н	н	н	Н

# [0042] [Table 15]

金属錯体 No.	該当構造	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
2 3	(K)	Н	Н	Н	н
2 4	(K)	н	CH <sub>3</sub>	Н	Н
2 5	(L)	СНЗ	CH₃	Н	Н

[0043] [Table 16]

金属錯体 No.	該当構造	R₅	R <sub>5</sub>	х	М	カチオン
	177E					7,77
1	(A)	-	1	_	Cu	NBu₄
2	(A)	-	ı	-	Ni	_
3	(B)	_	_	-	Ni	NBu₄
4	(B)		-	-	Cu	_
5	(C)	_	_	0	Со	NBu₄
6	(C)		-	S	Ni	CN
7	(D)	CH <sub>2</sub> COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	_	_	Ρđ	NBu₄
8	(D)	CH <sub>8</sub>	_		Ni	PBu <sub>4</sub>
9	(D)	CH,	_	_	·P t	NAm <sub>4</sub>
1 0	(E)	CH <sub>8</sub>	СН₃	_	Ni	NBu <sub>4</sub>
1 1	(E)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	_	Рt	NE t <sub>4</sub>

[0044] [Table 17]

金属錯体 No.	該当構造	$R_{6}$	R <sub>6</sub>	х	М	カチオン
1 2	(F)	Н	_	_	Ρd	NBu₄
1 3	(F)	Н	_	_	Cu	NOc t <sub>4</sub>
1 4	(G)	_		0	Cu	NBu₄
1 5	(G)	_	_	0	Ni	PBu₄
1 6	(G)		_	S	Ni	NOc t4
1 7	(H)		_	0	Ni	NBu <sub>4</sub>
18	(H)	_	_	s	Ni	PE t.
1 9	(1)	<b>-</b>	_	_	Ρd	NBu₄
2 0	(1)	_		_	Ni	NBu₄
2 1	(1)	-	_	_	Ni	PEt4
2 2	(K)	CH₃	_	_	Ni	NBu₄

[0045] [Table 18]

· 金属錯体 No.	該当構造	$R_{\delta}$	R <sub>6</sub>	х	М	カチオン
2 3	(K)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	_	_	Ni	PBu₄
2 4	(K)	C₄ H₃	_	-	Cu	NOc t4
2 5	(L)	Н	_	_	Ρd	NBu4

[0046] As an example of aminium coloring matter, potato NIUMU coloring matter, or G MONIUMU coloring matter, the following are mentioned, for example.

[Formula 24]

$$\left( \left( \begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \end{array} \right) N \longrightarrow A \longrightarrow N \longrightarrow \left( \begin{array}{c} R_3 \\ R_4 \end{array} \right)_2 \right)^{m} X^{m} \Theta$$
(Q)

or [ the inside of [type, and / that R1, R2, R3, and R4 are the same ] — or you may differ, the alkyl group which is not permuted [ hydrogen, a permutation, or ] is expressed, respectively, X expresses an acid anion, and m is 1 or 2.

A is a radical expressed with a bottom type (S), when a bottom type (R) or m is 2. n of a formula (R) is 1 or 2. Moreover, all aromatic series rings may be permuted by the low-grade alkyl group, the lower alkoxy group, the halogen atom, or the hydroxyl group. ]
[Formula 25]

$$(R)$$

[0047] The example of said aluminum, potato NIUMU, and a G MONIUMU compound is shown below. Z1 shows the radical of a front type (R) among the following table, and Z2 shows the radical of a front type (S), respectively. [0048]

[Table 19]

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
101	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
102	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C₂H₅	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
103	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
104	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>
105	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C4 H9	C4 H9
. 106	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>
107	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
108	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub>	Н	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub>
109	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub>	Н	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
110	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
111	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>

[0049] [Table 20] -

化合 <b>物</b> No.	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>8</sub>
112	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
113	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
114	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>
115	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>
116	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
117	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Н	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub>

[0050] [Table 21]

化合物 No.	R <sub>4</sub>	А	х	m
101	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z1, n=2	C 1 O <sub>4</sub>	1
102	C₂ H₅	Z1, n=1	SbF <sub>6</sub>	1
103	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Z1, n=1	Вг	1
104	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Z1, n=2	PF <sub>6</sub>	1
105	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Z1, n=1	C10 <sub>4</sub>	1
106	Н	Z1, n=1	C 1 O <sub>4</sub>	1
107	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z1, n=2	C 1	1
108	Н	Z1, n=1	SbF <sub>6</sub>	1
109	Н	Z1, n=1	C104	1
110	C₂ H₅	Z1, n=1	SbF <sub>6</sub>	1
111	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	Z1, n=2	C104	1

[0051] [Table 22]

化合 <b>物</b> No.	R <sub>4</sub>	A	X .	m
112	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z <sub>2</sub>	PF <sub>6</sub>	2
1 1 3	C₂ H₅	Z <sub>2</sub>	C 1 O <sub>4</sub>	2
114	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	Z <sub>2</sub>	SbF.	2
115	н	Z <sub>2</sub>	AsF <sub>6</sub>	2
116	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Z <sub>2</sub>	I .	2
1 1 7	Н	Z <sub>2</sub>	C104	2

[0052] Only when performing record playback from a substrate side as a \*\*\*\* substrate for substrates, it must be transparent to the laser used, and a substrate does not need to be transparent when performing record and playback from a recording layer side. As a substrate ingredient, plastics, such as polyester, acrylic resin, a polyamide, polycarbonate resin, polyolefin resin, phenol resin, an epoxy resin, and polyimide, or glass, a ceramic, or a metal can be used. In addition, the preformat of an address signal etc. may be formed in the front face of a substrate at the guide rail for tracking, and a guidance pit and a pan.

[0053] An under-coating layer under-coating layer is used for the purpose of formation of improvement in the preservation stability of barriers, such as improvement in \*\* adhesive property, \*\* water, or gas, and \*\* recording layer, improvement in \*\* reflection factor, protection of the substrate from \*\* solvent, \*\* guide rail, a guidance pit, and a pre format etc. As opposed to the purpose \*\* Polymeric materials, for example, ionomer resin, polyamide resin, various high molecular compounds, such as vinyl resin, natural resin, naturally-ocurring polymers, silicone, and liquid rubber, — and A silane coupling agent etc. can be used and the purpose of \*\* and \*\* is received. In addition to the above-mentioned polymeric materials An inorganic compound, For example, there are SiO, MgF, SiO2, TiO, ZnO, TiN, SiN, etc., and a metal or semimetal, for example, Zn, Cu, nickel, Cr, germanium, Se, Au, Ag, aluminum, etc., can be used further. moreover, the thing for which a metal, for example, aluminum, Au, Ag, etc., the organic thin film which has metallic luster, for example, methine dye, a xanthene system color, etc. can be mentioned to the purpose of \*\*, and ultraviolet-rays hardening resin, heat-curing resin, thermoplastics, etc. are used to the purpose of \*\* and \*\* — things are made. As thickness of an under-coating layer, 0.01-30-micrometer 0.05-10 micrometers are preferably suitable.

[0054] A metallic reflective layer metallic reflective layer has the point of a reflection factor and productivity to most desirable Au, Ag, and aluminum, although a metal, semimetal, etc. from which a high reflection factor is obtained alone and which are hard to be corroded are mentioned and Au, Ag, Cr, nickel, aluminum, Fe, Sn, etc. are mentioned as an example of an ingredient, and these metals and semimetal may be used independently and are good also as two sorts of alloys. Vacuum evaporationo, sputtering, etc. are mentioned as a film forming method, and 50–5000A is 100–3000A preferably as thickness.

[0055] A protective layer, a substrate side rebound ace court layer protective layer, or a substrate side rebound ace court layer is used for the purpose of improvement in the preservation stability of \*\* recording layer (reflective absorption layer) which protects \*\* recording layer (reflective absorption layer) from a blemish, dust, dirt, etc., improvement in \*\* reflection factor, etc. To these purposes, the ingredient shown in said under—coating layer can be used. Moreover, as an inorganic material, SiO, SiO2, etc. can be used and heat softening properties, such as polymethyl acrylate, a polycarbonate, an epoxy resin, polystyrene, polyester resin, vinyl resin, a cellulose, aliphatic hydrocarbon resin, natural rubber, styrene butadiene resins, chloroprene rubber, a wax, an alkyd resin, drying oil, and rosin, and thermofusion nature resin can also be used as an organic material. It is ultraviolet—rays hardening resin which was excellent in productivity as most desirable example among the above—mentioned ingredients. 0.01–30—micrometer 0.05–10 micrometers are preferably suitable for the thickness of a protective layer or a substrate side rebound ace court layer. Said under—coating layer, a protective layer, and a substrate side rebound ace court layer can be made to contain a stabilizer, a dispersant, a flame retarder, lubricant, an antistatic agent, a surfactant, a plasticizer, etc. like the case of a recording layer in this invention.

[0056] a glue line — a transparent high molecular compound can be used. Especially a desirable thing is hot melt mold (thermofusion mold) adhesives, ultraviolet curing mold adhesives, or adhesion material in this invention. Ultraviolet curing mold adhesives are adhesives which a radical polymerization starts and hardens by UV irradiation. Generally the presentation consists of (1) acrylic oligomer, (2) acrylic monomer, a (3) photopolymerization initiator,

and (4) polymerization inhibitor, oligomer is a polyester system, a polyurethane system, epoxy system acrylic ester, etc., and a photopolymerization initiator can use a benzophenone, the benzoin ether, etc. Adhesive strength discovers [ the thermoplastics of an ordinary temperature solid-state ] hot melt adhesive by the physical change of thermofusion and cooling solidification to liquid glue hardening by solvent vaporization or the reaction, and adhesive strength being discovered. EVA, a polyester system, a polyamide system, a polyurethane system, etc. can be used for hot melt adhesive. Adhesion material has viscoelasticity in ordinary temperature, and pastes it up strongly to both an adherend and a base material, and after adhesion has cohesive force for a long period of time. Polyvinyl ether, a polyisobutylene, SBR, isobutylene isoprene rubber, chloroprene rubber, a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, chlorinated rubber, a polyvinyl butyral, etc. can be used as adhesion material. [0057]

[Example] Hereafter, the example of this invention is shown. However, this invention is not limited to these examples.

[0058] On example 1 thickness and a 0.6mm injection-molding polycarbonate substrate, a depth of 760A, The half-value width of 0.25 micrometers and a track pitch 0.65micrometer guide rail are formed in an acrylic photopolymer. On this substrate, spinner spreading of 2 of compound No.1, 2', and the 2"-trifluoro ethanol solution is carried out. The recording layer with a thickness of 450A was formed, this recording layer was \*\*\*\*ed inside and the smooth injection-molding polycarbonate plate with a thickness [ other ] of 0.6mm was used as the lamination record medium at the Ayr sandwich structure.

[0059] The record medium was formed for No.19, and 21, 29 and 35 completely like the example 1 instead of compound No.2 in the two to example 5 example 1.

[0060] six to example 8 example 1 — a recording layer — compound No.1 and metal complex compound No. — weight ratio:1 / 0.3 mixing distribution of 2, 8, and the example 103 of an aminium compound were carried out, it formed, and others formed the record medium completely like the example 1.

[0061] The record medium was formed completely like the example 1 in the example of comparison 1 example 1 except having used the compound (T) shown below instead of compound No.2. The following compound (T) is coloring matter currently used for CD-R.

[Formula 26]

$$H_3C$$
  $CH_3$ 
 $CH=CH-CH$ 
 $CH_3$ 
 $CH_4$ 
 $CH_5$ 
 $CH_6$ 
 $CH_6$ 
 $CH_7$ 
 $CH_8$ 
 $CH_8$ 
 $CH_8$ 
 $CH_8$ 
 $CH_8$ 
 $CH_8$ 

[0062] The evaluation trial was performed for the record medium of said examples 1–8 and the example 1 of a comparison on condition that the following, and the result was shown in the following table 23. 
<record conditions> — laser oscillation wavelength: — 430nm record frequency: — 4.4MHz record linear velocity: — 3.0 m/sec <playback condition> laser oscillation wavelength: — 430nm re-power: — continuation light scanning bandwidth [ of 0.5–0.7mW ]: — light-proof [ 30kHz <light-proof test-condition> ] test: — 40,000Lux, Xe light, and 20 hour continuous irradiation preservation test:85 degree C 85% 720-hour neglect [0063] [Table 23]

	初期値		耐光	耐光テスト後		テスト後
:	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)
実施例1	21	49	15	45	18	48
実施例 2	19	47	14	44	17	47
実施例3	20	49	16	43	17	46
実施例4	18	48	14	45	15	45
実施例 5	20	49	15	44	18	47
実施例 6	21	49	17	46	19	47
実施例7	20	49	16	44	18	47
実施例8	19	48	16	45	16	46
比較例1	14	42	7	測定不能	12	40

[0064] On an injection-molding polycarbonate substrate with an example 9 thickness of 0.6mm, a depth of 760A, The half-value width of 0.25 micrometers and a track pitch 0.65micrometer guide rail are formed in an acrylic photopolymer. On this substrate, spinner spreading of the liquid which dissolved in the mixed solution of the methylcyclohexane of example No.of compound 4, 2-methoxyethanol, a methyl ethyl ketone, and a tetrahydrofuran is carried out, and an organic-coloring-matter layer with a thickness of 580A is formed. Subsequently The reflecting layer of 1500A of silver was prepared by the spatter, the 5-micrometer protective layer was further prepared in the acrylic photopolymer on it, the polycarbonate substrate with a thickness [ other ] of 0.6mm was carried out inside, was stuck, and it considered as the record medium.

[0065] In the ten to example 14 example 6, instead of compound No.4, compound No.17, and 22, 26, 36 and 46 were used, and the record medium was obtained completely like the example 9, respectively.

[0066] 15 to example 17 example 10 — a recording layer — compound No.17 — metal complex compound No. — weight ratio:1 / 0.3 mixing distribution of 13, 22, and the example 116 of an aminium compound were carried out, it formed, and others formed the record medium completely like the example 1.

[0067] In the example of comparison 2 example 9, as an organic thin film, the compound (T) of the example 1 of a comparison was used instead of compound No.2, and it considered as the record medium.

[0068] In the example of comparison 3 example 9, as an organic thin film, the bottom-type (U) compound was used instead of compound No.2, and it considered as the record medium. A bottom-type (U) compound is coloring matter currently used for CD-R.

[0069] <record conditions> -- laser oscillation wavelength: -- 530nm record frequency: -- 4.4MHz record linear

velocity: — 2.7 m/sec <playback condition> laser oscillation wavelength: — 530nm playback Power: — continuation light scanning bandwidth [ of 0.5–0.7mW ]: — 30kHz [0070] The evaluation result of said examples 9–18 and the examples 2–3 of a comparison is shown in the following table 25. [Table 24]

	初	用値 C/N (dB)	耐 光 ラ 反射率(%)	・スト C/N (dB)
実施例 9	6 6	5 2	6 2	4 9
実施例10	6 5	5 1	6 2	4 9
実施例11	6 9	5 3	6 4	. 50
実施例12	68	5 3	6 2	4 9
実施例13	6 6	5 2	6 1	47
実施例14	68	5 3	6 3	4 9
実施例15	67	. 52	6 3	5 0
実施例16	68	5 3	6 3	5 1
実施例17	6 9	5 4	6 5	5 2
実施例18	6 7	5 3	6 2	4 9
比較例 2	7	測定不能	7	測定不能
比較例3	1 1	3 8	1 0	3 2

[0071] On an injection-molding polycarbonate substrate with an example 19 thickness of 0.6mm, a depth of 760A, The half-value width of 0.38 micrometers and a track pitch 0.8micrometer guide rail are formed in an acrylic photopolymer. On this substrate, the compound (T) of compound No.4 and the example 1 of a comparison is mixed by the weight ratio 0.6:1. Spinner spreading of the liquid which dissolved this in a methylcyclohexane, 2-methoxyethanol, the methyl ethyl ketone, and the tetrahydrofuran mixed solvent is carried out, and an organic-coloring-matter layer with a thickness of 650A is formed. Subsequently The reflecting layer of 1500A of silver was formed by the spatter, the 5-micrometer protective layer was further prepared in the acrylic photopolymer on it, this recording layer was carried out inside and the smooth injection-molding polycarbonate plate with a thickness [ other ] of 0.6mm was used as the lamination record medium.

[0072] 20 to example 21 example 19 — a recording layer — instead of [ of compound No.4 ] — respectively — No. — the record medium was obtained completely like the example 13 except having used 26 and 34.

[0073] 22 to example 23 example 19 — a recording layer — instead of [ of the compound (T) of compound No.4 and

[0073] 22 to example 23 example 19 — a recording layer — instead of [ of the compound (T) of compound No.4 and the example 1 of a comparison ] — respectively — No. — the record medium was obtained completely like the example 13 except having used the compound (U) of 8, 22, and the example 3 of a comparison.

[0074] Only the compound of the type before the example 1 of a comparison (T) obtained the record medium for the organic recording layer like the example 17 only as a compound of the type before the example 3 of a comparison (U) in the four to example of comparison 5 example 17, respectively.

[0075] It records on the record medium of said examples 19–23 and the examples 4–5 of a comparison by the laser oscillation wavelength of 6350nm, the record frequency of 4.4MHz, and record linear velocity 3.0 m/sec, and reproduces with continuation light (the laser oscillation wavelength of 650nm and 530nm, and playback Power:0.5–0.7mW), and the continuation light of scanning bandwidth:30kHz semiconductor laser, and the result is shown in the following table 25.

[0076]

[Table 25]

	発振波長63	5 nmレーザ	発振波長430nmレーザ		
	反射率(%)	C/N (dB)	反射率(%)	C/N (dB)	
実施例19	6 6	5 6	1 7	4 7	
実施例20	6 6	5 6	1 6	4 6	
実施例21	67	5 7	17	4 6	
実施例22	68	5 7	1 7	4 7	
実施例23	6 7	6 7	17	4 7	
比較例4	7 1	6 0	7	再生不可能	
比較例5	7 0	5 9	1 0	3 2	

### [0077]

[Effect] Before using it by this invention, coating by spreading is possible for a formula (I), (II), or (III) a compound, and it is the thing excellent in lightfastness and preservation stability, and the optical information record medium using this compound can offer the high density optical disk corresponding to the blue laser which suits industrially. The optical information record medium which could record, could be reproduced by the laser beam of a wavelength region 550nm or less by claim 1, and was excellent in lightfastness and preservation stability can be offered. Even if it can use it as a DVD-R in a present condition system with the record medium of claim 2 and becomes a next-generation high density light disc system corresponding to blue laser, a refreshable information record medium can offer the recorded information. Claim 3 is the optimal configuration of the record medium of claims 1 and 2, and a high-definition signal property becomes recordable. The high-reliability optical recording medium which raised lightfastness can be offered by claims 4 and 5. By claim 6, it becomes the high density record corresponding to blue laser, and reproducible. Even if it could use it as a DVD-R in a present condition system and became a next-generation high density light disc system by claim 7, it became refreshable record and reproducible about the recorded information.

[Translation done.]

### (19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

# 特開平11-110815

(43) 公開日 平成11年 (1999) 4月23日

(51) Int. Cl. 6	識別記号		FΙ				
G11B 7/24	516		G11B	7/24	510	5	
	522				522	2 C	
B41M 5/26			CO9B	55/00		Α	
C09B 55/00			1	67/22		Z	
67/22			į	69/00		Z	
		審査請求	未請求	請求項の	の数7 FD	(全27頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特願平9-283096		(71) 出	願人 00	0006747		
				株	式会社リコ・	_	
(22) 出願日	平成9年(1997)9月30日			東	京都大田区	中馬込1丁目	3番6号
			(72) 発	明者 佐	藤勉		
				東	京都大田区	中馬込1丁目	3番6号 株式
				会	社リコー内		
			(72) 発	明者 笹	登		
				東	京都大田区	中馬込1丁目	3番6号 株式
				会	社リコー内		
			(72)発	明者 戸	村 辰也		
				東	京都大田区	中馬込1丁目	3番6号 株式
				会	社リコー内		
			(74)代	理人 弁	理士 友松	英爾 (外	1名)
						•	最終頁に続く
			1				

### (54) 【発明の名称】光記録媒体および該光記録媒体を用いた光記録再生方法

### (57) 【要約】

【課題】 現状のDVDシステムに比べて、短波長に発振波長を有する青色半導体レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能な有機溶剤に対する溶解性が高く、耐光性、保存安定性に優れた光記録媒体用の記録材料、および現状のDVDシステムで記録、再生が可能で、かつ次世代の高密度光ディスクシステムにおいても再生のみは可能なDVD-R記録媒体の記録材料、およ

### び該記録材料を用いた記録再生方法の提供。

【解決手段】 基板上に直接又は下引き層を介し少なくとも記録層を設けてなる光記録媒体において、記録層が下記構造式(I)、(II) および(III) で示される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有してなる層であることを特徴とする光記録媒体および該記録媒体を使用した記録再生方法。

### 【化1】

合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を

含有してなる層であることを特徴とする光記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に直接又は下引き層を介し少なく とも記録層を設けてなる光記録媒体において、記録層が 下記構造式(1)、(川)および(川)で示される化

1

[前式(I)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1~6の アルキル基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素 基、また、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、 R<sub>10</sub>、 R<sub>11</sub>、 R<sub>12</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ 基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換基を有してい ても良い炭素数1~12のアルキル基、置換基を有して

$$R_{5} \xrightarrow{R_{5}} N = C < \frac{R_{1}}{R_{2}}$$

$$R_s \xrightarrow{R_s} R_s$$
 $R_s \xrightarrow{R_s} R_s$ 
 $R_s \xrightarrow{R_s} R_s$ 

[前式(II)および(III)中、R,は水素原子、炭素数 1~6のアルキル基あるいは置換基を有していても良い アルケニル基または置換基を有していても良い芳香族炭 化水素基、Raはアルキレン基、置換基を有していても 良い芳香族炭化水素基または複素環残基、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R s、Rs、Rrは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒ ドロキシ基、カルボキシル基、置換基を有していても良 い炭素数1~12のアルキル基、置換基を有していても 良いアルコキシ基、アミノ基、置換基を有していても良 いアルキルアミノ基および置換基を有していても良い芳 40 香族炭化水素基よりなる群から選ばれた少なくとも1種 のものを表わし、それらはそれぞれ同じであっても異な っていても良い。R。は水素原子、炭素数1~6のアル キル基、または置換基を有していても良い芳香族炭化水 素基を表わす。〕

【請求項2】 記録層が前式(1)、(11)および(11 1) で示される化合物よりなる群から選ばれた少なくと も1種の化合物と500~650nmに最大吸収波長を 有する色素との混合層からなるものである請求項1記載 の光記録媒体。

(I)

いても良いアルコキシ基、アミノ基および置換基を有し ていても良いアルキルアミノ基よりなる群から選ばれた 少なくとも1種のものを表わし、それらはそれぞれ同じ であっても異なっていても良い。〕

【化2】

【化1】

(II)

(III)

【請求項3】 500~650nmに最大吸収波長を有 する色素がトリメチンのシアニン色素、ポルフィラジン 色素およびアゾ金属キレート化合物よりなる群から選ば れた少なくとも1種の色素である請求項2記載の光記録 媒体。

【請求項4】 記録層が該記録材料と該記録材料よりも 長波長域に吸収能を有し、記録再生波長域に吸収能を有 さない金属錯体との混合層からなる請求項1、2または 3記載の光記録媒体。

【請求項5】 記録層が該記録材料と該記録材料よりも 長波長域に吸収能を有し、記録再生波長域に吸収能を有 さないアミニウム色素、イモニウム色素またはジイモニ ウム色素との混合層からなる請求項1、2または3記載 の光記録媒体。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載の光 記録媒体の記録の再生を、400~550mmの再生波 長で行うことを特徴とする記録の再生方法。

【請求項7】 請求項1、2、3、4または5記載の光 記録媒体を630~685nmの記録波長で記録、ま 50 た、630~685 nmおよび400~550 nmの再

生波長で再生することを特徴とする記録再生方法。 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】基板上に反射層を有する光記録媒体としてコンパクトディスク(CD)規格に対応した記録可能なCD(CD-R)が商品化されている。記録層に波長770~830nmのレーザ光を照射し、記録層に物理あるいは化学的な変化を起こし、反射光を検出することにより、情報を記録再生する。最近、より短波長の半導体レーザの開発がすすみ、波長630~685n10mの赤色半導体レーザが実用化され、記録再生用レーザの短波長化によりビーム径をより小さくすることが可能で、より高密度の光記録媒体(DVD-R)が実用化さればじめた。本発明は、さらに高密度に記録再生が可能な波長400~550nmを用いる青色レーザ対応の高密度光記録媒体に関するものである。

[0002]

7

【従来技術】 1 データ用追記型ディスク(WORM) の従来技術

(1)シアニン色素を記録材料として用いたもの特開昭57-82093特開昭58-56892特開昭58-112790特開昭58-11498

特開昭 5 9 - 8 5 7 9 1 特開昭 6 0 - 8 3 2 3 6 特開昭 6 0 - 8 9 8 4 2 特開昭 6 1 - 2 5 8 8 6 (2) フタロシアニン色素を記録材料として用いたもの 特開昭 6 1 - 1 5 0 2 4 3 特開昭 6 1 - 1 7 7 2 8

特開昭 6 1 - 1 5 4 8 8 8 特開昭 6 1 - 2 4 6 0 9 特開昭 6 2 - 3 9 2 8 6 特開昭 6 3 - 3 7 7 9 1 30 特開昭 6 3 - 3 9 8 8 8

2. 追記型コンパクトディスク(CD-R)の従来技術 (1)シアニン色素/金属反射層を記録材料として用い たもの

特開平1-159842 特開平2-42652 特開平2-13656 特開平2-168446 (2)フタロシアニン色素を記録材料として用いたもの 特開平1-176585 特開平3-215466 特開平4-113886 特開平4-226390 特開平5-1272 特開平5-171052

特開平5-1272 特開平5-171032 特開平5-116456 特開平5-69860 特開平5-139044

(3)アゾ金属キレート色素を記録材料として用いたも の

特開平4-46186 特開平4-141489 特開平4-361088 特開平5-279580 3. 大容量追記型コンパクトディスク (DVD-R) の 従来技術

・シアニン色素/金属反射層を記録材料として用いたも

PIONEER R&D vol. 6 No. 2:DV D-Recordableの開発、DVD-R色素ディスクの基礎開発

4. その他の色素/金属反射層を記録材料として用いた もの

特開平8-209012 特開平8-169182 特開平9-58130 特開平8-283263 【0003】5.現在パーソナルコンピューターのデー タストレージメディアとして、いくつものリムーバブル ディスクが登場している。これらのなかでも、過去のF DDがそうであったように、CD-ROMが1つの地位 を完全に確立し、ほとんどのパーソナルコンピュータに CD-ROMドライブが標準搭載されつつある。そして このCD-ROM系メディアに対する互換性ということ が、リムーバブルメディアとしての差別化要件の1つに さえなっている。例えばCD系の追記型メディアであ る、いわゆるCD-RはCD-ROMで再生できるよう にするため、未記録状態で60~70%以上の反射率を 有し、かつ記録により反射率を低下させることで記録を 20 行えるようにしている。この互換性により、CD-Rに 記録した情報をCD-ROMドライブで読みだすことが できるわけである。この追記が可能なCD-Rも従来オ ーサリング用などのプロユースであったものが、ドライ ブ価格の低下や互換性の高さから、データ配布用、ソフ ト作製用や一般のリムーバブルメディアと同様なデータ 保存用のメディアとしても近年その需要が高まってきて いる。

【0004】6. 従来から640MBの容量を持つCD 1枚でも74分のデジタル映像を蓄積することができる (ビデオCD)。このビデオCDには、MPEG1とい う映像の圧縮・符号化の技術が使われているが、再生時 間は短く、また映像の画面解像度は通常のテレビ画像の 半分である。CDの規格は音楽用のデジタル蓄積メディ アとして誕生しているため、容量とデータ転送速度から 「デジタル映像蓄積用には適していない。そこで登場した のがDVDであり、1本の映画をテレビ並の品質でCD と同じサイズで再生を可能とする。この次世代のDVD はマルチメディアのキーテクノロジーとして期待を集め ている。このDVDメディアにあっても先のCDがそう 40 であったように、ユーザが1回だけ情報を書き込める追 記型メディア(DVD-R)や書き換えが可能な(DV **D-RAM**) 等の開発が望まれており、現在実用化され つつある。追記型光ディスクのさらなる大容量化への流 れは必須である。半導体レーザの短波長化への流れは急 で、400~550nmの実用化の目途が立った現在、 それに対応できる記録材開発も急務であるが、従来メデ ィアで実用化されてきた記録材料では光学特性上波長的 に対応できず、新たな材料開発が必要となってきてい る。

50 【0005】7. しかしながら現在開発されている大容

の

量追記型光ディスクシステム(DVD-R)では、使用 レーザの発振波長が630~685nmにあり、記録体 は上記波長で記録、再生が可能なように設定されてい る。今後、情報量の増大に伴ない、記録媒体の大容量化 への流れは必須である。従って記録、再生に用いるレー ザ波長が短波長化することも必然的に起こってくること が容易に予想される。しかしながら、有機溶剤に対する 溶解性が高く、耐光性、保存安定性に優れ550nm以 下のレーザを用いた光ピックアップで記録、再生が可能 な記録材料は、今だ開発されていないのが現状である。

【0006】8. 現在のDVDディスクシステムは、使 用レーザの発振波長が630~685nmで、記録、再 生が行なえるように構成されている。このシステムも上 記同様に、大容量化、記録、再生波長の短波長化は必須 である。現在のDVD-ROMは、基板自体の凹凸上に AIがコーティングしてあり、AIの反射率の波長依存 性が小さいため、将来、レーザ波長が短波長化されても 再生は可能である。しかしながら、DVD-Rは記録層 に500nm~650nmに最大吸収波長を有する色素 を用い、その光学定数及び膜厚構成から630nm~620 ことを見出だし本発明に至った。 85 nmに高い反射率が得られる様に設定してあるた め、550nm以下の波長域では反射率は極めて低く、 レーザ波長の短波長化に対応できず現在のDVD-Rシ ステムで記録、再生している情報が、将来のシステムで は再生出来ない事態を招く。

### [0007]

$$R_{5} \xrightarrow{R_{4}} R_{7} \xrightarrow{O} \bigoplus_{\substack{Q \\ Q \\ R_{1}}} R_{12} \xrightarrow{R_{11}} R_{11}$$

$$R_{10} \xrightarrow{R_{10}} R_{10}$$

$$R_{10} \xrightarrow{R_{10}} R_{10}$$

$$R_{10} \xrightarrow{R_{10}} R_{10}$$

$$R_{10} \xrightarrow{R_{10}} R_{10} \xrightarrow{R_{10}} R_{10}$$

$$R_{10} \xrightarrow{R_{10}} R_{10} \xrightarrow{R_{10}} R_{10}$$

〔前式(I)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1~6の アルキル基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素 基、また、R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、 R<sub>10</sub>、 R<sub>11</sub>、 R<sub>12</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ 基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換基を有してい ても良い炭素数1~12のアルキル基、置換基を有して

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記DVDシ ステムに比べて、短波長に発振波長を有する青色半導体 レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能な 有機溶剤に対する溶解性が高く、耐光性、保存安定性に 優れた光記録媒体用の記録材料、及び現状のDVDシス テムで記録、再生が可能で、かつ次世代の高密度光ディ スクシステムにおいても再生のみは可能なDVD-R記 録媒体の記録材料、および該記録材料を用いた記録再生

方法を提供することを目的とする。

### [0008]

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記課題を 解決するための手段について鋭意検討した結果、特定の 構造を有する色素を主成分とする記録層とすることによ り、発振波長550nm以下の半導体レーザを用いる高 密度光ディスクシステムに適用可能なことを見出し、さ らに本発明の化合物と現在のDVD-R用記録材料とし て用いられている有機色素と混合して用いることによ り、現DVDシステムで記録再生ができ、かつ、上記青 色レーザ対応高密度光ディスクシステムでも再生可能な

【0009】本発明の光記録媒体の記録層に用いる有機 色素化合物としては、下記構造式(Ⅰ)、(Ⅱ)および (111) で示される化合物よりなる群から選ばれた少な くとも1種の化合物が挙げられる。

### 【化3】

いても良いアルコキシ基、アミノ基および置換基を有し ていても良いアルキルアミノ基よりなる群から選ばれた 少なくとも1種のものを表わし、それらはそれぞれ同じ であっても異なっていても良い。〕

### 【化4】

$$R_{s} \xrightarrow{R_{4}} R_{3}$$

$$R_{s} \xrightarrow{R_{7}} N \xrightarrow{N} N$$

$$R_{s} \xrightarrow{R_{1}} R_{3}$$

〔前式(II)および(III)中、R、は水素原子、炭素数 1~6のアルキル基あるいは置換基を有していても良い アルケニル基または置換基を有していても良い芳香族炭 化水素基、R<sub>2</sub>はアルキレン基、置換基を有していても 良い芳香族炭化水素基または複素環残基、R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>、R 、R、R、R、は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒ ドロキシ基、カルボキシル基、置換基を有していても良 い炭素数1~12のアルキル基、置換基を有していても 良いアルコキシ基、アミノ基、置換基を有していても良 いアルキルアミノ基および置換基を有していても良い芳 香族炭化水素基よりなる群から選ばれた少なくとも1種 のものを表わし、それらはそれぞれ同じであっても異な っていても良い。 R。は水素原子、炭素数 1~6のアル キル基、または置換基を有していても良い芳香族炭化水 素基を表わす。〕

【0010】本発明の光記録媒体の構成としては図1に 30 示す追記型光ディスクの構造(図1のものを2枚貼り合 わせたいわゆるエアーサンドイッチ構造としても良く、 密着貼り合わせ構造としても良い)、図2に示す高反射 率構造 (CD-R構造としても良く、密着貼り合わせ構 造としても良い)、あるいは図3に示す2枚の基板間に 記録層を設ける構造(DVD-R構造)としても良い。 【0011】以下、本発明の光記録媒体の構成、および その構成部材について詳細に説明する。

生じさせ、その変化により情報を記録するものであっ て、この記録層中には本発明の前記構造式(1)、() 1) および(111) で示される化合物よりなる群から選ば れた少なくとも1種の化合物を含有していることが必要 で、記録層の形成に当たって2種以上の組み合わせで用 いても良い。さらに、本発明の上記色素は、光学特性、 記録感度、信号特性などの向上の目的で他の有機色素及 び金属、金属化合物と混合又は積層化して用いても良 い。有機色素の例としては、ポリメチン色素、ナフタロ (II)

(III)

ロコニウム系、ピリリウム系、ナフトキノン系、アント ラキノン系(インダンスレン系)、キサンテン系、トリ フェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン 系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料及 び、金属錯体化合物などが挙げられる。金属、金属化合 20 物の例としては In、Te、Bi、Se、Sb、Ge、 Sn、Al、Be、TeO2、SnO、As、Cd、な どが挙げられ、それぞれを分散混合あるいは積層の形態 で用いることができる。

【0012】特に前記本発明の色素と500nm~65 0 nmに吸収最大波長を有する色素とを混合することに より、現在のDVDシステムで記録、再生が可能で、か つ青色レーザで再生可能なDVD-R媒体を構成するこ とができる。前記500nm~650nmに吸収最大波 長を有する色素としては、DVD-Rに使用可能な色素 をそのまま使用できる。

【0013】また、前記本発明の色素あるいは前記本発 明の色素と500~650nmに最大吸収波長を有する 色素を含有する記録材料に、該記録材料よりも長波長域 に吸収能を有し、記録再生波長域に吸収能を持たない金 属錯体、アミニウム色素、イモニウム色素またはジイモ ニウム色素を混合したものが好ましい。

【0014】上記染料中に高分子材料、例えばアイオノ マー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然高分 子、シリコーン、液状ゴムなどの種々の材料もしくはシ 記録層は、レーザ光の照射により何らかの光学的変化を 40 ランカップリング剤などを分散混合しても良いし、特性 改良の目的で安定剤(例えば遷移金属錯体)、分散剤、 難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などを 一緒に用いることができる。

【0015】記録層の形成方法としては蒸着、スパッタ リング、CVDまたは溶剤塗布などの通常の手段によっ て行うことができる。塗布法を用いる場合には上記染料 などを有機溶剤に溶解して、スプレー、ローラーコーテ ィング、ディピング及び、スピンコーティングなどの慣 用のコーティング法によって行うことが出来る。用いら シアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、ク 50 れる有機溶媒としては一般にメタノール、エタノール、

イソプロパノール、などのアルコール類、アセトン、メ チルエチルケトン、シクロヘキサノン、などのケトン 類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチル アセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドな どのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサ ン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチル エーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルな どのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロ ロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタンなどの脂肪族 ハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、キシレン、モノクロ 10 【0017】 ロベンゼン、ジクロロベンゼン、などの芳香族類、メト キシエタノール、エトキシエタノールなどのセロソルブ

類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、メチルシク ロヘキサンなどの炭化水素類などが挙げられる。記録層 の膜厚は100Å~10μm、好ましくは200Å~2 000Åが適当である。

【0016】以下に本発明で使用される前記一般式 (1)、(11)および(111)に相当する具体的化合物 として、下記化合物No. 1~46を示す。ただし、本 発明で使用する化合物はこれらに限定されるものではな

【化5】

[0018]

【表1】

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R,	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
1	н	н	Н	Н	н	Н
2	н	н	Н	Н	н	C 1
3	н	н	Н	Вr	н	Вт
4	н	н	Н	Н	NMe:	н
5	н	н	Н	н	ОМе	Н
6	н	н	Н	Н	Н	H
7	н	н	н	NO <sub>2</sub>	н	н

[0019]

【表2】

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R3	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R₅	R <sub>6</sub>
8	Ме	Ме	Н	н	н	Н
9	Ме	Ме	Н	н	NM e 2	н
10	Ме	Ме	Н	н	н	C 1
1 1	Вu	Bu	Н	н	н	Н
1 2	Bu	Bu	Н	н	н	C 1
1 3	Н	Bu	Н	н	н	Н
14	Н	Вu	Н	н	ОМе	н

[0020]

【表3】

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Rs	R <sub>6</sub>
1 5	Ме	Bu	н	н	н	н
1 6	Ρħ	Ph	Н	н	Н	н
17	Ρh	Ρh	Н	н	NM e 2	н
1 8	Ρh	Ph	Н	н	н	C 1
1 9	Рh	Ρh	Н	Н	OMe	н
2 0	Н	Ρh	Н	Н	н	Н

[0021]

【表 4 】

14

化合物 No.	R,	R <sub>8</sub>	R,	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub>
1	н	Н	Н	·H	н	н
2	Н	Н	Н	н	C 1	н
3	н	Н	Вг	н	Вr	Н
4	Н	Н	н	NM e <sub>2</sub>	н	Н
5	н	н	н	OMe	н	Н
6	Н	Н	,H	NBu <sub>2</sub>	Н	Н
7	н	н	NO <sub>2</sub>	H.	н	Н

[0022]

【表5】

化合物 No.	R,	R.	R,	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>
- 8	н	н	н	н	Н	Н
9	Н	Н	Н	NMe <sub>2</sub>	н	Н
10	н	н	Н	Н	C 1	Н
11	н	н	н	н	Н	Н
1 2	н	Н	Н	н	C 1	н
1 3	н	н	н	н	н	Н
14	Н	Н	Н	OMe	н	H

[0023]

【表6】

化合物 No.	R,	R <sub>8</sub>	R,	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R12
1 5	н	Н	Н	н	н	Н
1 6	н	Н	Н	н	н	Н
17	н	н	Н	NMe;	Н	н
18	н	Н	Н	Н	C 1	Н
1 9	н	Н	Н	OMe	н	Н
2 0	Н	н	н	н	Н	Н

[0024]

$$R_{5} \xrightarrow{R_{4}} R_{5}$$

$$R_{5} \xrightarrow{R_{7}} N = C < \frac{R_{1}}{R_{2}}$$
(III)

[化6]
$$R_{\bullet}$$
 $R_{\bullet}$ 
 $R_{\bullet}$ 

[0025]

【表7】

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Rs	R <sub>4</sub>
2 1	н	4-NO <sub>3</sub> -Ph	н	Н
2 2	н	2-SH-A	н	Н
2 3	н	2-SH-A	н	Н
2 4	Ĥ	2-OH-A	н	Н
2 5	н	X=S, Y=SH B	н	Н
2 6	Н	$X=O, Y=SH \cdot B$	Н	Н
2 7	н	X=O 1-NO <sub>2</sub> , 2-Me C	н	Н

[0026]

【表8】

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>4</sub>
28	н	X=S, 2-E t C	Н	Н
2 9		D	Н	Н
3 0	Мe	2-SH-A	н	Н
3 1	Мe	X=S, Y=SH B	Н	н
3 2	Bu	2-SH-A	н	н
3 3	Вu	X=O 1-NO <sub>2</sub> , 2-Me C	Н	Н
3 4	Н	E	н	Н
3 5	н	_	н	Н
3 6	Н		Ме	Н

[0027]

【表9】

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
140.				
3 7	н	· <del>-</del>	OE t	н
3 8	Bu	_	Ме	Н
3 9	Bu	_	Мe	Н
4 0	Ρh	, <del>-</del>	Н	C 1
4 1	Рh	_	н	Н
4 2	Рh	-	E t	Н
4 3	Ρh	_	Ме	Н
44	Рh	-	ОМе	Н
4 5	Ρh	_	н	Н
4 6	Ρh	_	Ме	Н

. 20

化合物 No.	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
2 1	Н	н	н	-
2 2	Ме	Н	Н	_
2 3	ОМе	н	н	_
2 4	NO <sub>2</sub>	Н	Н	-
2 5	Н	н	Н	<del>-</del>
2 6	Н	Н	Н	_
2 7	NMe,	н	Н	_

[0029]

【表11】

化合物 No.	R.	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>B</sub>
28	NBu <sub>2</sub>	н	Н	_
2 9	ОН	н	Н	_
30	NO <sub>2</sub>	Н	H .	_
3 1	ОМе	н	Н	. —
3 2	ОМе	н	н	_
3 3	NBu <sub>2</sub>	Н	Н	_
3 4	NMe <sub>2</sub>	Н	Н	_
3 5	Н	Н	н	Ph
3 6	NE t.	н	Н	Ph

[0030]

【表12】

化合物 No.	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
3 7	NEt;	н	Н	3-C1-Ph
3 8	NE t <sub>2</sub>	н	н	Ρh
3 9	NE t;	н	Н	3-C1-Ph
4 0	NMe <sub>2</sub>	Н	Н	Ме
4 1	NBu <sub>2</sub>	н	н	Ме
4 2	NE t <sub>2</sub>	Н	Εt	Bu
4 3	NE t.	н	Н	P h
44	NM e <sub>2</sub>	н	Н	Ph
4 5	NE t;	н	Н	NHPh
4 6	NBu <sub>2</sub>	н	Н	NHPh

前表中、式 (A)、(B)、(C)、(D) および

のである。

(E) の化合物は、下式(A)~(E)で表わされるも

【化7】

(B)

(C)

(E)

【0031】前記500nm~650nmに吸収最大波 長のある色素の好ましい例としては、以下のようなもの が挙げられる。 ①下式(1)で示されるシアニン色素 【化8】

(式中、X:酸アニオン。 たアルキル、ハロゲン、アルコキシ基、アシル基で置換なお、芳香環は他の芳香環と縮合されていても良く、ま 50 されていても良い。)

【0032】②下式(2)または(3)で示されるポルフィラジン色素

【化9】

(式中、M₁:Ni、Pd、Cu、Zn、Co、Mn、 Fe、TiO、VO。

R<sub>1</sub>~R<sub>8</sub>:置換基を有していても良い炭素数3~12の

直鎖もしくは分岐のアルキル基またはアリール基) 【0033】

(2)

【化10】

$$R_{10}$$
 $R_{10}$ 
 $R_{10}$ 

(式中、M₂:Si、Ge、In、Sn。

Rı~Rı。:一OSiRaRbRc、一OCORaもしくは一OPORaRb。

Ra、Rb、Rc:置換基を有していても良い炭素数1~10のアルキル基またはアリール基)

【0034】③アソ金属キレート化合物

$$(N) = N - C$$

$$(4)$$

(式中、Aはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒になって複素環を形成する残基を表わし、Bはそ 40 れが結合している2つの炭素原子と一緒になって芳香環又は、複素環を形成する残基を表わす。 X および Y は活性水素を有する基を表わす。)

【0035】本発明の色素と500nm~650nmに吸収最大波長を有する色素との混合比は、本発明の色素 /500nm~650nmに吸収最大波長を有する色素 =10/100~90/100、好ましくは40/10

下式 (4) および (5) で示されるアゾ系化合物と金属 とのアゾ金属キレート化合物の1種又は、2種以上であ 30 り金属の好ましい例としてはNi、Pt、Pd、Co、 Cu、Znなどが挙げられる。

(3)

【化11】

$$(S)$$

$$(S)$$

$$(S)$$

 $0\sim20/100$ であり記録層の厚みとしては300Å $\sim3\mu$ m、好ましくは400Å $\sim2000$ Åである。【0036】前記金属錯体としては、例えば下式(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(I)、(J)、(K)および(L)で示される化合物上したる群から選ばれた少なくとも1

で示される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものが挙げられる。

【化12】

(式中、R1、R2は水素原子、置換基を有していても良 いアルキル基またはアリール基、あるいはR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が結

合して複素環基を表わす。) 【化13】

(式中、R₁、R₂、R₃、R₄は水素原子、ハロゲン原 子、直接もしくは2価の連結基を介して間接的に結合す る置換基を有していても良いアルキル基、アリール基も

しくはシクロアルキル基、あるいは互いに結合して形成 した複素環基を表わす。)

【化14】

$$X = C \left\langle \begin{array}{c} S \\ S \\ M \\ S \\ S \\ S \\ C = X \\ C = X$$

(式中、XはSまたはCR,R,を表わす。前記R、R, はCN、COR;、COOR,、CONR,R,もしくはS 20 す。) O₂R<sub>7</sub>、または互いに結合して5員環もしくは6員環を 形成するに必要な原子群を表わす。R<sub>3</sub>~R<sub>7</sub>は置換基を

有していても良いアルキル基もしくはアリール基を表わ

[0037]

【化15】

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子、ハロゲン原 子、直接もしくは2価の連結基を介して間接的に結合す 30 る置換基を有していても良いアルキル基、アリール基も しくはシクロアルキル基、あるいは互いに結合した複素 環基を表わす。Rsは水素原子、置換基を有していても

良いアルキル基、置換基を有していても良いアリール 基、アシル基、カルボキシル基もしくはスルホニル基を 表わす。)

【化16】

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子、ハロゲン原 子、直接もしくは2価の連結基を介して間接的に結合す る置換基を有していても良いアルキル基、アリール基も しくはシクロアルキル基、あるいは互いに結合した複素 環残基を表わす。R。またはR。は水素原子、置換基を有

40 していても良いアルキル基、置換基を有していても良い アリール基、アシル基、カルボニル基もしくはスルホニ ル基を表わす。)

【化17】

(式中、R, R, は水素原子、置換基を有していても良アルキル基いアルキル基もしくはアリール基、R, R, R, R, COO3 8は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い 10 【化18】

アルキル基もしくはアリール基を表わす。) 【0038】 【418】

(式中、XはOまたはS、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は直接、オキシ基、チオ基あるいはアミノ基を介して結合する置換基を有していても良いアルキル基、アリール基もしくはシ

クロアルキル基を表わす。) 【化19】

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & & & R_1 \\
R_2 & & X & & R_2 \\
& & & & & \\
R_3 & & & & R_4 & & R_3
\end{array}$$
(H)

(式中、XはOまたはS、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は直接、オキシ基、チオ基あるいはアミノ基を介して結合する置換基を有していても良いアルキル基、アリール基もしくはシ

クロアルキル基、 $R_4$ は置換基を有していても良いアルキル基もしくはアリール基を表わす。) 【化 20】

$$\begin{array}{c}
R_1 \\
R_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\Theta \\
M
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
M
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_1 \\
R_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_1 \\
R_2
\end{array}$$

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基もしくはアリール基、あるいは $R_1$ と $R_2$ とが互いに結合した複素環基を表わす。)

[0039] 【化21】

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子、ハロゲン原子、直接もしくは2価の連結基を介して間接的に結合する置換基を有していても良いアルキル基、アリール基も

しくはシクロアルキル基、あるいは互いに結合した複素 環基を表わす。)

も良いアルキル基、アリール基も 【化22】
$$R_1$$
 $R_2$ 
 $R_3$ 
 $R_4$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 
 $R_7$ 
 $R_8$ 
 $R_8$ 

〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子、ハロゲン原子、直接もしくは2価の連結基を介して間接的に結合する置換基を有していても良いアルキル基、アリール基もしくはシクロアルキル基、あるいは互いに結合した複素環基を表わす。R<sub>5</sub>は水素原子、置換基を有していても

良いアルキル基、置換基を有していても良いアリール 基、アシル基、カルボキシル基もしくはスルホニル基を 表わす。〕

【化23】

$$R_1$$
 $R_2$ 
 $R_3$ 
 $R_4$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 
 $R_4$ 
 $R_4$ 
 $R_4$ 
 $R_5$ 
 $R_4$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 
 $R_4$ 
 $R_5$ 
 $R_5$ 

(式中、R₁は置換基を有していても良いアルキル基も しくはアリール基、R₂、R₃、R₄、R₅は水素原子、ハ ロゲン原子、置換基を有していても良いアルキル基もし くはアリール基を表わす。)

前記各式において、MはNi、Pd、Pt、Cu、Co 等の遷移金属を表わし、電荷を持って、カチオンと塩を 形成してもよく、さらにはMの上下に他の配位子が結合 していてもよい。

【0040】前記金属錯体の具体例を下表に示す。表中、Phはフェニル基を表わす。

【表13】

金属錯体 No.	該当構造	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R₃	R <sub>4</sub>
1	(A)	Ρh	Ρh	_	<u>-</u>
2	(A)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	_	-
3	(B)	C 1	Н	C 1	C 1
4	(B)	Н	осн,	н	н
5	(C)	_	_	_	_
6	(C)	_	_	-	_
7	(D)	Н	осн,	Н	н
8	(D)	Н	н	н	Н
9	(D)	н	CH,	Н	н
1 0	(E)	н	Н	Н	н
11	(E)	Н	осн,	н	Н

【表14】

٠	^	
e	7	

金属錯体 No.	該当構造	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
1 2	(F)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н	H	н
1 3	(F)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	Н	н
14	(G)	н	Н	Н	_
1 5	' (G)	Н	Н	Н	_
1 6	(G)	н	Ρh	Н	_
1 7	(H)	Н	Н	Н	Н
18	(H)	н	Н	Н	н
1 9	(1)	Рh	Ρh	_	_
2 0	(1)	н	Н	н	Н
2 1	(1)	Н	осн,	н	Н
2 2	(K)	Н	Н	н	н

[0042]

【表15】

金属錯体 No.	該当構造	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
2 3	(K)	н	Н	н	н
2 4	(K)	• н	CH <sub>a</sub>	Н	Н
2 5	(L)	СН3	CH <sub>3</sub>	Н	Н

[0043]

【表16】

金属錯体 No.	該当構造	R <sub>6</sub>	R <sub>6</sub>	х	М	カチオン
1	(A)	_	_	_	Ću	NBu₄
. 2	(A)	_	-	_	Ni	_
· 3	(B)	-	_	_	Ni	NBu4
4	(B)	_	_	-	Cu	_
5	(C)	_	_	0	Со	NBu₄
6	(C)	_	_	S	Ni	CN
7	(D)	CH <sub>2</sub> COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	_	Ρd	NBu₄
8	(D)	CH <sub>8</sub>	_		Ni	PBu <sub>4</sub>
9 _	(D)	СН	-	-	Рt	NAm <sub>4</sub>
1 0	(E)	CH <sub>8</sub>	СН₃	1	Ni	NBu₄
11	(E)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	_	Рt	NE t <sub>4</sub>

[0044]

【表17】

金属錯体 No.	該当構造	R <sub>δ</sub>	R <sub>6</sub>	х	M	カチオン
1 2	(F)	н	-	-	Ρd	NBu₄
1 3	(F)	Н	_	-	Cu	NOc t4
1 4	(G)	-	_	0	Cu	NBu₄
1 5	(G)	_	_	0	Ni	PBu <sub>4</sub>
1 6	(G)	-	_	S	Ni	NOc t4
1 7	(H)		_	0	Ni	NBu₄
18	(H)		-	S	Ni	PEt <sub>4</sub>
1 9	(1)	_	_	_	Ρd	NBu₄
2 0	(1)		_		Ni	NBu₄
2 1	(1)	_	_	_	Ni	PE t <sub>4</sub>
2 2	(K)	СН,	_	_	Ni	NBu₄

[0045]

【表18】

金属錯体 No.	該当構造	$R_{\mathfrak{b}}$	R <sub>6</sub>	х	М	カチオン
2 3	(K)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	_	_	N i	PBu₄
2 4	(K)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	_	_	Cu	NOc t4
2 5	(L)	Н	_	_	Ρđ	NBu <sub>4</sub>

【0046】アミニウム色素、イモニウム色素またはジィモニウム色素の具体例としては、例えば以下のものが

挙げられる。 【化24】

$$\left( \left( \begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} R_3 \\ R_4 \end{array} \right)_2 \right)^{m \Theta} \times m^{\Theta}$$
(Q)

〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は同じかまたは異なっていてもよく、それぞれ水素または置換もしくは未置換のアルキル基を表わし、Xは酸アニオンを表わし、mは1または2である。Aは下式(R)、またはmが2の場合には下式(S)で表わされる基である。式(R)のnは50

1または2である。また、すべての芳香族環は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子または水酸基によって置換されていても良い。〕

【化25】

$$-$$

(R)

【0047】前記アルミニウム、イモニウム、ジイモニウム化合物の具体例を下記に示す。下表中、 Z<sub>1</sub> は前式 (R) の基、 Z<sub>2</sub> は前式 (S) の基をそれぞれ示す。 【0048】

38

(s)

【表19】

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R,	R <sub>3</sub>
101	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
102	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
103	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C, H,	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>
104	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>
105	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
106	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>
107	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
108	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Н	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub>
109	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub>	н	C, H,
110	C₂ H₅	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
111	C <sub>a</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>

[0049]

【表20】

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>8</sub>
112	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
113	C₂ H₅	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
114	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>
115	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>
116	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
1 1 7	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub>	Н	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub>

[0050]

化合物 No.	R <sub>4</sub>	A	х	m
101	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z1, n=2	C104	1
102	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z1; n=1	SbF <sub>6</sub>	1
103	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Z1, n=1	Вг	1
104	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Z1, n=2	PF <sub>6</sub>	1
105	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Z1, n=1	C104	1
106	н	Z1, n=1	C104	1
107	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z1, n=2	C 1	1
108	Н	Z1, n=1	SbF <sub>6</sub>	1
109	Н	Z1, n=1	C 1 O <sub>4</sub>	1
110	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z1, n=1	SbF <sub>6</sub>	1
111	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	Z1, n=2	C104	1

[0051]

【表22】

化合物 No.	R <sub>4</sub>	A	х	m
112	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z,	PF <sub>6</sub>	2
113	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z <sub>2</sub>	C 1 O <sub>4</sub>	2
114	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Z,	SbF <sub>6</sub>	2
115	Н	Z:	AsF <sub>6</sub>	2
116	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Z:	I	2
117	Н	Z.	C 1 O <sub>4</sub>	2

# 【0052】基板

用いる基板としては基板側より記録再生を行なう場合の み使用レーザに対して透明でなければならず、記録層側 から記録、再生を行なう場合基板は透明である必要はな い。基板材料としては例えば、ポリエステル、アクリル 樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフ ィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド 50 下引き層は①接着性の向上、②水又はガスなどのバリア

などのプラスチック又は、ガラス、セラミックあるい は、金属などを用いることができる。尚、基板の表面に トラッキング用の案内溝や、案内ピット、さらにアドレ ス信号などのプリフォーマットなどが形成されていても 良い。

# 【0053】下引き層

一、③記録層の保存安定性の向上、④反射率の向上、⑤ 溶剤からの基板の保護、⑥案内溝、案内ピット、プレフ オーマットの形成などを目的として使用される。**②**の目 的に対しては高分子材料例えば、アイオノマー樹脂、ポ リアミド樹脂、ビニル樹脂、天然樹脂、天然高分子、シ リコーン、液状ゴムなどの種々の高分子化合物及び、シ ランカップリング剤などを用いることができ、②及び③ の目的に対しては上記高分子材料以外に無機化合物、例 えば、SiO、MgF、SiOz、TiO、ZnO、T iN、SiNなどがあり、さらに金属又は半金属例え ば、Zn、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Au、A g、AI、などを用いることができる。又、④の目的に 対しては金属、例えば、AI、Au、Ag等や、金属光 沢を有する有機薄膜、例えば、メチン染料、キサンテン 系染料などを挙げることができ、⑤、⑥の目的に対して は紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂等を用い ることことができる。下引き層の膜厚としては0.01  $\sim 30 \mu m$ 、好ましくは0.05~10 $\mu m$ が適当であ る。

## 【0054】金属反射層

金属反射層は単体で高反射率の得られる腐食されにくい 金属、半金属等が挙げられ、材料例としてはAu、A g、Cr、Ni、Al、Fe、Snなどが挙げられる が、反射率、生産性の点からAu、Ag、AIが最も好 ましく、これらの金属、半金属は単独で使用しても良 く、2種の合金としても良い。膜形成法としては蒸着、 スパッタリングなどが挙げられ、膜厚としては50~5 000Å、好ましくは100~3000Åである。

### 【0055】保護層、基板面ハードコート層

保護層、または基板面ハードコート層は①記録層(反射 30 2″ートリフルオロエタノール溶液をスピンナー塗布 吸収層)を傷、ホコリ、汚れ等から保護する、②記録層 (反射吸収層)の保存安定性の向上、③反射率の向上等 を目的として使用される。これらの目的に対しては、前 記下引き層に示した材料を用いることができる。又、無 機材料として、SiO、SiО₂、なども用いることが でき、有機材料としてポリメチルアクリレート、ポリカ ーポネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステ ル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素樹 脂、天然ゴム、スチレンブタジエン樹脂、クロロプレン ゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジン等の 40 熱軟化性、熱溶融性樹脂も用いることができる。上記材 料のうち最も好ましい例としては生産性に優れた紫外線 硬化樹脂である。保護層又は基板面ハードコート層の膜 厚は0.01~30 $\mu$ m、好ましくは0.05~10 $\mu$ mが適当である。本発明において、前記下引き層、保護 層、及び基板面ハードコート層には記録層の場合と同様 に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面 活性剤、可塑剤等を含有させることができる。

# 【0056】接着層

透明な高分子化合物が使用できる。本発明で特に好まし いのは、ホットメルト型(熱溶融型)接着剤、紫外線硬 化型接着剤もしくは粘着材である。紫外線硬化型接着剤 は、紫外線照射によってラジカル重合が開始して硬化す る接着剤である。その組成は、一般的に(1)アクリル 系オリゴマー、(2)アクリル系モノマー、(3)光重 合開始剤、(4)重合禁止剤からなるもので、オリゴマ ーはポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系アク リル酸エステル等で、光重合開始剤はベンゾフェノン、 10 ベンゾインエーテル等が使用できる。ホットメルト接着 剤は、液状接着剤が溶剤揮散や反応によって硬化し接着 力が発現するのに対し、常温固体の熱可塑性樹脂が熱溶 融、冷却固化の物理変化で接着力が発現するものであ る。ホットメルト接着剤は、EVA、ポリエステル系、 ポリアミド系、ポリウレタン系等を用いることができ る。粘着材は、常温で粘弾性を持ち、被着材と基材の両 方に強く接着し、接着後も長期間凝集力を持つものであ る。粘着材としてポリビニルエーテル、ポリイソブチレ ン、SBR、ブチルゴム、クロロプレンゴム、塩ビー酢 20 ビ共重合体、塩化ゴム、ポリビニルプチラール等を用い ることができる。

## [0057]

【実施例】以下、本発明の実施例を示す。但し、本発明 はこれら実施例に限定されるものではない。

### 【0058】実施例1

厚さ、0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板ト に、深さ760Å、半値幅0.25μm、トラックピッ チ0. 65μmの案内溝をアクリル系フォトポリマーに て形成し、該基板上に、化合物No. 1の2. 2′. し、厚さ450Åの記録層を形成し、他の厚さ0.6m mの平滑な射出成形ポリカーボネート板を該記録層を内 側にしてエアーサンドイッチ構造に貼り合わせ記録媒体 とした。

## 【0059】実施例2~5

実施例1で化合物No. 2の代わりにNo. 19、2 1、29、35を実施例1と全く同様に記録媒体を形成 した。

# 【0060】実施例6~8

実施例1で記録層を化合物No.1と金属錯体化合物N 0. 2、8及びアミニウム化合物例103を重量比:1 /0.3混合分散させて形成し他は実施例1と全く同様 に記録媒体を形成した。

#### 【0061】比較例1

実施例1で化合物No. 2の代わりに、以下に示す化合 物(T)を用いた以外は実施例1と全く同様にして記録 媒体を形成した。下記化合物(T)はCD-Rに使用さ れている色素である。

#### 【化26】

43

H, C CH,

$$CH = CH - CH$$
 $CH_{\bullet}$ 
 $CH_{\bullet}$ 

【0062】前記実施例1~8および比較例1の記録媒体を下記の条件で評価試験を行ない、その結果を下記表23に示した。

〈記録条件〉

レーザ発振波長: 430 nm 記録周波数: 4.4 MHz 記録線速: 3.0 m/sec

〈再生条件〉

レーザ発振波長: 430 nm

再パワー: 0.5~0.7mWの連続光 スキャニングバンド幅:30KHz

〈耐光テスト条件〉

10 耐光テスト: 4万 Lux、Xe光、20時間連続照射

保存テスト:85℃ 85% 720時間放置

【0063】 【表23】

	初期値		耐光	テスト後	保存テスト後	
	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)
実施例1	21	49	15	45	18	48
実施例 2	19	47	14	44	17	47
実施例3	20	49	16	43	17	46
実施例4	18	48	14	45	15	45
実施例 5	20	49	15	44	18	47
実施例 6	21	49	17	46	19	47
実施例7	20	49	16	44	18	47
実施例8	19	48	16	45	16	46
比較例1	14	42	7	測定不能	12	· 40

#### 【0064】実施例9

厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、深さ760Å、半値幅0.25μm、トラックピッチ0.65μmの案内溝をアクリル系フォトポリマーにて形成し、該基板上に、化合物例No.4のメチルシクロヘキサン、2ーメトキシエタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランの混合溶液に溶解した液をスピンナー塗布し、厚さ580Åの有機色素層を形成し、次いで、スパッタ法により銀1500Åの反射層を設け、さらにその上にアクリル系フォトポリマーにて5μmの保護層を設け、他の厚さ0.6mmのポリカーボネート基板を内側にして貼り合わせて記録媒体とした。

【0065】実施例10~14

実施例6で化合物No. 4の代わりにそれぞれ、化合物No. 17、22、26、36、46を用い、実施例940 と全く同様に記録媒体を得た。

【0066】実施例15~17

実施例10で記録層を化合物No.17に金属錯体化合物No.13、22およびアミニウム化合物例116を 重量比:1/0.3混合分散させて形成し、他は実施例 1と全く同様に記録媒体を形成した。

【0067】比較例2

実施例9で有機薄膜として、化合物No.2の代わりに 比較例1の化合物(T)を用いて記録媒体とした。

【0068】比較例3

50 実施例9で有機薄膜として、化合物No. 2の代わりに

下式(U)の化合物を用いて記録媒体とした。下式 (U) の化合物はCD-Rに使用されている色素であ る。

## 【化27】

【0069】 (記録条件)

レーザ発振波長:530nm 記録周波数: 4. 4 M H z 記録線速: 2. 7m/sec

〈再生条件〉

レーザ発振波長:530nm

再生パワー: 0.5~0.7mWの連続光

スキャニングバンド幅:30KHz

【0070】前記実施例9~18および比較例2~3の

10 評価結果を下表25に示す。

【表24】

	初		耐 光 : 反射率(%)	テスト C/N (dB)
実施例 9	6 6	5 2	6 2	4 9
実施例10	6 5	5 1	6 2	4 9
実施例11	6 9	5 3	6 4	5 0
実施例12	68	. 53	6 2	4 9
実施例13	66	5 2	6 1	4 7
実施例14	68	5 3	6 3	4 9
実施例15	6 7	5 2	6 3	5 0
実施例16	68	5 3	6 3	5 1
実施例17	6 9	5 4	6 5	5 2
実施例18	6 7	5 3	6 2	4 9
比較例 2	7	測定不能	7	測定不能
比較例3	1 1	3 8	1 0	3 2

### 【0071】実施例19

厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上に深 さ760Å、半値幅0.38μm、トラックピッチ0. 8 μ m の案内溝をアクリル系フォトポリマーにて形成 し、該基板上に、化合物No. 4と比較例1の化合物 (T) とを重量比0.6:1で混合し、これをメチルシ クロヘキサン、2-メトキシエタノール、メチルエチル ケトン、テトラヒドロフラン混合溶媒に溶解した液をス ピンナー塗布し、厚さ650Åの有機色素層を形成し、 50 く同様に記録媒体を得た。

次いで、スパッタ法により銀1500人の反射層を形成 して、さらにその上にアクリル系フォトポリマーにて5 μmの保護層を設け、他の厚さ0.6mmの平滑な射出 成形ポリカーボネート板を該記録層を内側にして貼り合 わせ記録媒体とした。

## 【0072】実施例20~21

実施例19で記録層を化合物No. 4の代わりに、それ ぞれ、No. 26、34を用いた以外は実施例13と全

【0073】実施例22~23

実施例19で記録層を化合物No. 4と比較例1の化合 物(T)の代わりに、それぞれ、No.8、22と比較 例3の化合物(U)を用いた以外は実施例13と全く同 様に記録媒体を得た。

【0074】比較例4~5

実施例17で有機記録層をそれぞれ比較例1の前式 (T) の化合物のみ、比較例3の前式(U) の化合物の みとして、実施例17と同様に記録媒体を得た。

【0075】前記実施例19~23および比較例4~5 の記録媒体にレーザ発振波長6350nm、記録周波数 4. 4 M H z 、記録線速 3. 0 m / s e c で記録し、ま たレーザ発振波長650nmおよび530nm、再生パ ワー: 0.5~0.7mWの連続光、スキャニングバン ド幅:30KHzの半導体レーザの連続光で再生し、そ の結果を下表25に示す。

[0076] 【表25】

	発振波長635nmレーザ 反射率(%) C/N (dB)		発振波長430nmレーサ 反射率(%) C/N (dB)	
	231-4-(707	C/N (UB)	12314-(26)	C/A (UB)
実施例19	6 6	5 6	1 7	4 7
実施例20	6 6	5 6	16	4 6
実施例21	6 7	5 7	1 7	4 6
実施例22	68	5 7	1 7	4 7
実施例23	6 7	6 7	17	4 7
比較例4	<b>7</b> 1	6 0	7	再生不可能
比較例 5	7 0	5 9	10	3 2

## [0077]

【効果】本発明で使用する前式(Ⅰ)、(Ⅱ)または (111) 化合物は、塗布によるコーティングが可能で、 耐光性、保存安定性に優れたもので、該化合物を用いた 光情報記録媒体は工業的に適う青色レーザ対応高密度光 ディスクを提供できる。請求項1により550nm以下 の波長域のレーザ光で記録、再生が可能で耐光性、保存 安定性に優れた光情報記録媒体が提供できる。請求項2 の記録媒体で現状システムでのDVD-Rとして使用で き、かつ次世代の脊色レーザ対応の高密度光ディスクシ ステムとなっても、記録された情報を再生可能な情報記 録媒体が提供できる。請求項3は請求項1、2の記録媒 体の最適構成で、高品位の信号特性が記録可能となる。 請求項4、5により、耐光性を高めた高信頼性な光記録 媒体を提供できる。請求項6により、青色レーザ対応 の、高密度記録、再生が可能となる。請求項7により、 現状システムでのDVD-Rとして使用でき、かつ次世 代の高密度光ディスクシステムとなっても、記録された 情報を再生可能な記録、再生が可能となった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】通常の追記型光記録媒体の構成の模式的断面図 である。

ある。

- (b) 前記(a) の基板1上に下引き層3を有する型の 30 ものを示す図である。
  - (c) 前記(b) の記録層2上に保護層4を有する型の ものを示す図である。
  - (d)前記(c)の基板1裏面にハードコート層5を有 する型のものを示す図である。

【図2】高反射率光記録媒体(CD-R)の媒体構成の 模式的断面図である。

- (a) 基板1上に記録層2、金属反射層6および保護層 4を有する型のものを示す図である。
- (b) 前記(a) の基板1上に下引き層3を有する型の 40 ものを示す図である。
  - (c) 前記(b) の基板1裏面にハードコート層5を有 する型のものを示す図である。

【図3】大容量髙反射率光記録媒体(DVD-R)用の 媒体構成の模式的断面図である。

- (a) 基板1上に記録層2、金属反射層6、接着剤層9 および基板8を有する型のものを示す図である。
- (b) 前記(a)の基板1上に下引き層3を有する型の ものを示す図である。
- (c) 前記(b) の基板1の裏面にハードコート層5を (a) 基板1上に記録層2を有する型のものを示す図で 50 有し、かつ基板8上面にハードコート層5を有する型の

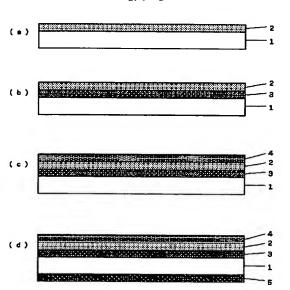
ものを示す図である。

- (d) 基板1に半透明反射層7、接着剤層9、記録層
- 2、 金属反射層 6 および基板 8 を有する型のものを示す 図である。

## 【符号の説明】

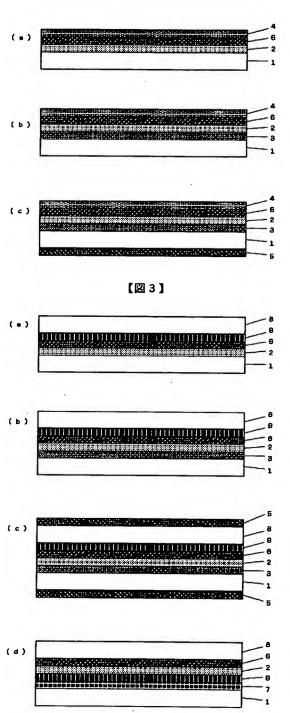
- 1 基板 (下基板)
- 2 記録層

【図1】



- 3 下引き層
- 4 保護層
- 5 ハードコート層
- 6 金属反射層
- 7 半透明反射層
- 8 基板 (上基板)
- 9 接着剤層

【図2】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

FΙ

. . . .

G 1 1 B 7/00

Q

C 0 9 B 69/00 G 1 1 B 7/00

B 4 1 M 5/26

Y

(72) 発明者 植野 泰伸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 東 康弘

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内